

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 231, Heft 1—2

8. März 1937

WILHELM BILTZ

ZUM 60. GEBURTSTAG

AM 8. MÄRZ 1937

Als Sie vor fast 40 Jahren sich mit der Chemie zu beschäftigen anfangen, stand die anorganische Chemie im Zeichen der Entdeckung von Elementen, welche die letzten Lücken im periodischen System schlossen, auf welche Mendelejew treffend hingewiesen hatte. Nur wenige Elemente konnte man noch entdecken, was sollte also ein anfangender Anorganiker beginnen? Das Verhalten der Elemente zueinander war vielfach untersucht worden, allerdings nicht in systematischer Weise. Hierzu boten sich damals neue Möglichkeiten, welche zu vollständigeren Kenntnissen hierüber führen konnten. Sie haben nach einigem Umsehen diesen Weg gewählt. Ihnen standen eingehende Kenntnisse der analytischen Chemie zur Verfügung. Sie haben die damals neue Richtung nicht ohne Recht als die Renaissance der anorganischen Chemie bezeichnet und selbst allein und mit Ihren Schülern weite Gebiete der anorganischen Chemie in systematischer Weise bearbeitet: die Ammoniakate, die Chalkogenide und manche andere Gruppen. Aber auch den physikalischen Eigenschaften sind Sie nachgegangen, insbesondere der Volumchemie und Magnetochemie.

Eine große Arbeitsreihe von Ihnen und Ihren Mitarbeitern findet sich in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, der Sie auch sonst nähergetreten sind.

Im folgenden hat ein Teil Ihrer früheren Mitarbeiter die Resultate Ihrer nunmehr ganz selbständigen Arbeiten vereint, um Ihnen dadurch ihren Dank und ihre Verehrung zum Ausdruck zu bringen. Dem schließen sich mit den besten Wünschen für Ihre zukünftige Arbeit an

**die Schriftleitung und der Verlag
der Zeitschrift f. anorg. u. allgem. Chemie**

Wilhelm Biltz zum 60. Geburtstag (8. März 1937)

Wenn sich heute die Fachgenossen, Freunde und Schüler vereinen, um dem Sechzigjährigen Dank für das Vergangene und Wünsche für die Zukunft auszusprechen, so gilt dies nicht nur dem erfolgreichen Forscher und Meister der anorganischen Chemie, sondern in gleicher Weise dem akademischen Lehrer und dem Menschen. Denn von dem, was wir an WILHELM BILTZ rühmen dürfen, mögen gewiß vielen die Ergebnisse seiner wissenschaftlichen Forschungsarbeit, der er sich mit Leib und Seele verschrieben hat, an erster Stelle stehen. Diejenigen aber, denen die Entwicklung der anorganischen Chemie in Deutschland Freude und Sorge zugleich ist, rechnen wohl höher die Tatsache, daß er sich als einziger der führenden Anorganiker Deutschlands eine „Schule“ geschaffen hat. Und diejenigen, die das Glück hatten, dem — bei aller Liebenswürdigkeit nach außen — so Zurückhaltenden wirklich näherzukommen, sehen über beidem den Menschen, der die ganze Güte seines Wesens als fördernde Sorge für den großen Kreis seiner Mitarbeiter und Schüler ausstrahlt.

Wie nahezu alle namhaften Anorganiker seiner Zeit, kommt auch WILHELM BILTZ von der organischen Chemie her. Seine unter SEMMLER's Leitung ausgeführte Dissertation, mit der er 1898 in Greifswald promovierte, und spätere Arbeiten als Assistent dort betrafen die Terpenchemie, die er durch kryoskopische, d. h. also physikalisch-chemische Messungen zu fördern strebte. Das ist sicher kein Zufall, hatte doch schon der Student den älteren Bruder HEINRICH bei der Ausführung von Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen unterstützt und bei den Vorarbeiten zu dem Buch „Praxis der Molekelgewichtsbestimmungen“ mitgeholfen. Schon hier zeigt sich eine Entwicklung, die für alle wissenschaftlichen Arbeiten von BILTZ charakteristisch ist: Das Einzelproblem wurde nach dem Allgemeinen hin ausgeweitet. Der Abhandlung über „Kryoskopische Untersuchungen in der Terpenreihe“ folgte nämlich bald eine Untersuchung über das „Kryoskopische Verhalten der Alkohole“. Sie führte zu dem wichtigen Ergebnis, daß die Assoziation in benzolischer

Lösung um so geringer wird, je höher das Molekulargewicht und je besser die Hydroxylgruppe abgeschirmt ist. Dabei wurde überraschend festgestellt, daß sich Linalool wie ein tertiärer Alkohol verhält, was chemische Untersuchungen später bestätigten.

Es wäre aber falsch zu glauben, daß sich der junge Forscher so ganz aus dem Innern heraus von der organischen Chemie weg zur allgemeinen Chemie hin entwickelt hätte. Im Gegenteil, der dringende Wunsch des 1900 als Assistent nach Göttingen Übersiedelnden war es, hier bei dem führenden Meister dieses Gebietes nun recht erfolgreich Terpenchemie zu betreiben. Die Enttäuschung mag groß gewesen sein, als WALLACH dem neuen Assistenten erklärte, er könne bearbeiten, was er wolle; nur die Terpenchemie behielt sich WALLACH für sich selbst und seine Schüler vor. Das war gewiß bitter. Aber aus dieser Enttäuschung erwuchs ein starker Wille zum Neuen, und es folgte eine Zeit eines ungewöhnlich raschen Aufstiegs. Es lag nahe, zunächst einmal diejenigen Arbeitsmethoden weiter zu benutzen, die sich schon in Greifswald als fruchtbar erwiesen hatten, nämlich die Bestimmung von Molekulargewichten in Lösungen. Diese wurden aber jetzt vor allem auf Probleme der anorganischen Chemie angewendet. Mit JULIUS MEYER wurden Dampfdrucke, Gefrierpunkts-Erniedrigungen und Siedepunkts-Erhöhungen an wäßrigen Lösungen der einfachsten anorganischen Verbindungen — von Alkalimetall-halogeniden, -nitraten usw. — gemessen, um dem Problem der Anomalien der starken Elektrolyte näherzukommen. Wieder ergab sich ein Ergebnis von allgemeiner Bedeutung, nämlich der Nachweis, daß die Ionen hydratisiert sein müssen, und zwar in verdünnten Lösungen stark, in konzentrierten weniger, so wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt. Von Bedeutung können ferner die Einflüsse der Hydrolyse und der Autokomplexbildung sein. BILTZ mußte auf diese Arbeit später des öfteren zurückkommen, um irrtümliche Ansichten anderer Forscher, vor allem von JONES, zurückzuweisen und seine Priorität zur Anerkennung zu bringen. In diesen Polemiken lernen wir ihn, der — ein Meister des geschriebenen und des gesprochenen Wortes — auf die sprachliche Gestaltung seiner Arbeiten stets den größten Wert gelegt hat, als einen in der Form ebenso vornehmen wie in der Sache unerbittlichen Kämpfer für das als richtig Erkannte kennen.

Fast gleichzeitig mit dieser Untersuchung, die noch eine starke innere Beziehung zu seinen Erstlingsarbeiten erkennen läßt, erschien eine erste Arbeit auf einem Gebiet, zu dem BILTZ dann eine Reihe grund-

legender Beiträge geliefert hat, nämlich der Kolloidchemie. 1904 wurde über „die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe“ berichtet, in der die Grundgesetze für die Fällung eines Kolloids durch ein anderes als Folge der elektrischen Ladung der Kolloide festgestellt und der Begriff der „Zustandsaffinität“ entwickelt wurde. Da die Ergebnisse dieser grundlegenden Arbeit, in der u. a. die Begriffe „Schutz- und Fällungskolloide“ und „Adsorptionsverbindung“ entwickelt wurden, in die zuständigen Lehrbücher übergegangen sind, braucht hier nicht näher darauf eingegangen zu werden. Hingewiesen sei nur darauf, daß sich bei dieser und vielen anderen kolloidchemischen Arbeiten die Gleichung $c^{\text{adsorbiert}} = k \cdot c^{\text{frei}}$ bewährte, die in der Literatur vielfach unberechtigt als Gleichung von FREUNDLICH bezeichnet wird¹⁾.

Wieder überrascht, wie BILTZ bei diesen kolloidchemischen Arbeiten mit weitem Blick erkannte, welche große Zahl von Erscheinungen sich in ähnlicher Weise behandeln läßt: Das Verhalten der Farbstoffe zur Faser, die Toxin-Antitoxin-Reaktionen, die Abwasserreinigung u. a. Wie immer bei BILTZ, wurden nicht nur theoretisch vorhandene Möglichkeiten aufgewiesen, sondern auch experimentell angefaßt. So wurde gezeigt, daß man auch mit anorganischen Stoffen färben kann, wenn man sie nur vorher in den kolloiden Zustand bringt. Als Beispiel für die Toxinreaktion wurde nicht nur die von BUNSEN entdeckte Entgiftung der arsenigen Säure durch frisch gefälltes Eisenhydroxyd studiert, sondern auch — zum Teil in Göttingen, zum Teil in v. BEHRING's Marburger Laboratorium — Versuche über Serumtherapie ausgeführt. Diese kolloidchemischen Versuche wurden nach den verschiedensten Richtungen hin erweitert. Durch ausgedehnte direkte osmotische Messungen wurde der osmotische Druck von Kolloidlösungen bestimmt, das Altern der Kolloide verfolgt u. a. m. Bei der Bestimmung des zeitlichen Verlaufs des enzymatischen Stärkeabbaues ergab sich für diese wichtige Umsetzung ein stufenweiser Verlauf. Bei dieser Untersuchung erfolgte die Bestimmung der Teilchengröße auf Grund der Beobachtung, daß die Viskosität gleichkonzentrierter Lösungen in diesem Falle in eindeutiger Weise von der Molekulargröße abhängt. Vielfach wurde auch das damals ganz neue Ultramikroskop benutzt, so z. B. zur Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Sulfide.

Handelte es sich bei diesen Arbeiten, obwohl vorzugsweise anorganische Stoffe behandelt wurden, doch mehr um allgemein-

¹⁾ Über das Geschichtliche vgl. W. BILTZ, Angew. Chem. 41 (1928), 169.

chemische Probleme, so finden wir daneben in dieser Zeit nun auch die ersten rein anorganisch-chemischen Arbeiten. Das Erwachen des Interesses für diesen Zweig der Chemie mag gewiß der ganzen Veranlagung von BILTZ entsprochen haben; es kamen aber auch äußere Einflüsse hinzu. Es war ja gerade damals die Zeit, als man sich in Deutschland, nicht zuletzt auf das Drängen der Industrie hin, entschloß, in Unterricht und Forschung der anorganischen Chemie mehr Aufmerksamkeit zu schenken. Es entstand das Verbands-examen, und in Göttingen drängte der weitschauende FELIX KLEIN auf die Errichtung eines Instituts für anorganische Chemie, wobei man sich sehr bemühte, CLEMENS WINKLER zu gewinnen, der damals der einzige wirklich bedeutende Anorganiker Deutschlands war. Als WINKLER wegen seines Alters ablehnte, mußte man im Ausland suchen: T. W. RICHARDS lehnte ebenfalls ab. Aber dann erinnerte sich NERNST eines jungen Dorpater Professors: Mit GUSTAV TAMMANN kam eine der fruchtbarsten und stärksten Persönlichkeiten nach Göttingen, die der deutschen Chemie erwachsen sind.

Dieser Mangel an geeignetem Nachwuchs verlangte dringende Maßnahmen. WALLACH schickte daher seinen jungen Assistenten BILTZ nach Freiberg (Sa.) zu CLEMENS WINKLER. Dieser ließ den Gast mit den einfachsten Reagenzglasversuchen anfangen und lehrte ihn so von Grund auf die Kunst der klassischen Analyse, deren Tradition auch heute noch in Freiberg besonders gepflegt wird. Später folgte eine Reise nach Washington zu BUNSEN's Schüler HILLEBRAND, bei der weitere Erfahrungen auf dem Gebiete der Analyse gesammelt wurden. Diese gründliche analytische Ausbildung kam nicht nur dem Unterricht zugute, sie erleichterte auch die Lösung der analytischen Sonderaufgaben, die sich bei den präparativen und messenden Arbeiten nahezu täglich ergaben.

Von den ersten anorganisch-chemischen Arbeiten, die in Göttingen neben den kolloidchemischen entstanden, ist besonders eine gemeinsam mit E. WILKE-DÖRFURT† durchgeführte Untersuchung über die Polysulfide von Rubidium und Caesium zu nennen. Es ist weniger das Thema, was hier bedeutsam ist, als die Methode: Die Arbeit stellt die erste Anwendung der von G. TAMMANN mit so großem Erfolge bei metallischen Systemen benutzten thermischen Analyse auf ein nichtmetallisches System vor. In der Anwendung dieser Methode kam gleichsam eine Erkenntnis zum Ausdruck, die die Forschungsarbeiten von BILTZ immer wieder entscheidend beeinflußt hat: Daß ein Fortschritt solange nicht möglich ist, als man irgendwelche

Zufallsprodukte als Verbindung ansieht. Auch die Untersuchung von zwar definierten, aber doch instabilen Verbindungen erschien ihm solange wenig vordringlich, als nicht in jedem Falle eindeutig festgestellt worden ist, welches die im Gleichgewicht beständigen Verbindungen sind.

Die Arbeiten des jungen Privatdozenten lenkten bald die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf ihn, und schon 1905 wurde der erst Achtundzwanzigjährige als Ordinarius an die Bergakademie Clausthal berufen. Das schien gewiß ein Erfolg; in Wirklichkeit wurde es ein Unglück. Denn einmal waren die Arbeitsmöglichkeiten in Clausthal mehr als bescheiden, selbst Leuchtgas war nicht vorhanden! Mitarbeiter gab es kaum. Auch Assistenten waren schwierig zu bekommen; meist verließen sie Clausthal schon nach kurzer Zeit wieder, um eine Industriestellung anzunehmen. In der kleinen Bergstadt mit Berghauptmannschaft und Bergakademie herrschte zudem ein oft unerträglicher Kastengeist; so ließ sich z. B. die Rangordnungsfrage bei der alljährigen Kaiser-Geburtstagsfeier nie befriedigend lösen, so daß es in dem kleinen Clausthaler Kreis stets Verstimmungen und Zwiste gab. Kein Wunder, daß es den jungen Ordinarius nach Göttingen zurückzog, in dessen akademischem Hochstande er sich so unendlich wohl gefühlt hatte, und dessen wissenschaftliche und allgemeingeistige Anregung er so schmerzlich vermißte. Da die Bahnverbindungen Clausthals einen regelmäßigen Besuch der Sonnabend nachmittags in Göttingen stattfindenden „Chemischen Gesellschaften“ nahezu unmöglich machten, wurde ein Auto angeschafft, das allen älteren BILTZ-Schülern bekannte „Wanderer-Puppchen“, das auch im Weltkrieg brav seinen Dienst an der Front getan hat.

Trotz der ungünstigen äußeren Umstände sind aber in Clausthal wertvolle Arbeiten entstanden. So wurden die Arbeiten über Kolloide fortgesetzt. Mit E. MARCUS entstanden eine Reihe analytischer Untersuchungen über Fragen der Kalisalzlager, vor allem der Salztone. Besonders aufmerken läßt eine Arbeit über die Sulfide der seltenen Erden, nicht nur deshalb, weil dabei die interessanten Polysulfide der Formel Me_2S_4 entdeckt wurden, sondern vor allem deshalb, weil aus der Bildungswärme des Ce_2S_4 (aus Ce_2S_3 und S) auf Grund des damals ja noch ganz neuen NERNST'schen Wärmetheorems die Zersetzungstemperatur berechnet und mit der direkt bestimmten verglichen wurde, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab.

In die Clausthaler Zeit fiel auch der Weltkrieg, den BILTZ von Anfang bis Ende mitgemacht hat. Im Felde war er, der dem Friedens-Garnison-dienst als Einjährig-Freiwilliger in Wittenberg keine besonderen Reize abgewonnen hatte, mit Leib und Seele Soldat, und wenn man dem Leutnant der Landwehr am Schluß des Krieges einen der wenigen deutschen 24-Mann-Tanks an der Westfront zur Führung anvertraute, so zeigt dies, daß er auch ein guter Soldat war.

Die Verhältnisse in Clausthal besserten sich allmählich, insbesondere als in G. F. HÜTTIG ein Mitarbeiter gefunden war, der der Wissenschaft mit der gleichen Hingabe anhing wie sein Chef. Immerhin wirkte es doch wie eine Erlösung, als 1921 die Berufung nach Hannover erfolgte, wo ein großes neues Institut und zahlreiche Assistenten und Mitarbeiter zur Verfügung standen. Bald wurde auch die apparative Einrichtung ergänzt — zum Teil mit Unterstützung der Notgemeinschaft, zum Teil mit Mitteln der ROCKEFELLER Foundation — so daß heute das Hannover'sche Institut für anorganische Chemie eines der allerbesten von Deutschland ist.

Hier in Hannover konnte nun mit ganz anderen Mitteln gearbeitet werden als in Clausthal, und es entstanden die großen Arbeitsreihen über systematische Verwandtschaftslehre, Volumchemie, Schmelzelektrolyte, Rheniumchemie, intermetallische Verbindungen und vieles andere. Es war dies eine Zeit der Ernte; der Same war freilich für die meisten Gebiete schon in Clausthal gelegt. So erschien z. B. schon 1911 eine Arbeit, in der BILTZ zum ersten Male den Verlauf einer physikalischen Eigenschaft — hier der Schwingungszahl der Elemente — über das ganze periodische System hin verfolgte. In der Erarbeitung solcher allgemeiner, zahlenmäßig belegbarer Beziehungen zum periodischen System sah BILTZ in späterer Zeit eine der wichtigsten Aufgaben der anorganischen Chemie. Immer wieder wies er seine Schüler darauf hin, daß das periodische System eine Fundgrube für die Entdeckung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten sei, die noch viele ungehobene Schätze berge.

In Clausthal entstand auch die erste Arbeit über Ammoniakate, der dann in Hannover zahlreiche andere folgten. Wie so oft in der Wissenschaft, hatte man bei dem ungünstigsten Falle angefangen, bei den von A. WERNER als besonders typische Komplexe erkannten Luteo-Verbindungen. Im Prüffeuer der Gleichgewichtsmessungen erwiesen sich diese jedoch als instabil. Trotz dieses Mißerfolges wurde dieses Gebiet weiter verfolgt. Dabei wurde stets entscheidender Wert darauf gelegt, daß wirklich von einwandfrei reinen Verbindungen aus-

gegangen wurde und daß auch bei den Gleichgewichtsmessungen, die durch Tensionsanalyse erfolgten, eindeutig klare Verhältnisse erhalten wurden. Oberflächliche „Schnellbeobachtungen“, die bestenfalls eine erste Orientierung liefern können, lehnte BILTZ unter allen Umständen ab. Als Ergebnis steht heute ein gut begründetes Gebäude von Erfahrungen über die Bildung von kristallisierten komplexen Ammoniakverbindungen vor uns, das in gewisser Weise der WERNER'schen Komplexchemie, die sich in erster Linie auf Einzelkomplexe bezieht, an die Seite zu stellen ist. Die Verhältnisse sind bei den kristallisierten Ammoniakaten in manchem ähnlich wie bei den WERNER'schen Komplexverbindungen. So stellten z. B. P. SCHERRER und P. STOLL auf die wiederholte Bitte von BILTZ fest, daß auch in kristallisierten Ammoniakaten wie $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ die Ni^{2+} -Ionen von einem Oktaeder von NH_3 -Molekülen umgeben sind. Aber im allgemeinen sind die Dinge bei den kristallisierten Ammoniakaten komplizierter. Von bevorzugten Verbindungsverhältnissen, die man etwa der Koordinationszahl WERNER's an die Seite stellen könnte, ist kaum die Rede. Doch ergeben sich viele allgemeine Gesetzmäßigkeiten, so die Abhängigkeit von der Größe des Anions und des Kations, von der Wertigkeit, Unterschiede zwischen Haupt- und Nebengruppen u. a. m. Als sehr allgemein anwendbar erwies sich der — mit H. G. GRIMM auch quantitativ ausgewertete — Ansatz, daß sich die Wärmetönung bei der Ammoniakatbildung zusammensetzt aus der Arbeit für die Aufweitung des Gitters, die aufzuwenden ist, und der Energie, die bei der Einlagerung des Ammoniaks in das geweitete Gitter gewonnen wird. Wieder verstand es BILTZ in meisterhafter Weise, diese für ein Sondergebiet gewonnene Erkenntnis auf die verschiedensten Gebiete zu übertragen¹⁾. Schließlich ergaben sich bei diesen Arbeiten zahlreiche Belege für die Tatsache, daß man nach der Art der Bindung der Ammoniakmoleküle an ein Kation zwei Klassen von Ammoniak-Komplexen zu unterscheiden hat: Die „normalen Komplexe“ mit Ionen-Dipolbindung und die „Durchdringungskomplexe“, in denen das Ammoniakmolekül durch Atombindungen mit dem Kation verbunden ist. Die Unterscheidung kann oft durch magnetische Messungen erfolgen.

Ebenfalls in Clausthal begannen die ersten Betrachtungen über die Raumbeanspruchung des Ammoniaks in Verbindungen. In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde in Hannover ein sehr umfangreiches, über alle Stoffklassen reichendes Versuchsmaterial über Dichten und Molekularvolumina geschaffen. Die Auswertung dieser Ergebnisse

¹⁾ Vgl. insbesondere den Aufsatz in den Naturw. **13** (1925), 500-

führte zu einer an KOPP anlehenden Volumchemie, die in dem Satze gipfelt: Das Volumen einer Verbindung setzt sich additiv aus den Voluminkrementen der Bestandteile zusammen. Als Bezugstemperatur dient dabei der absolute Nullpunkt. Diese Grundannahme der Volumchemie, über die in einem 1934 erschienenen Buche zusammenfassend berichtet wurde, ist grundsätzlich verschieden von der vielbenutzten Annahme GOLDSCHMIDT's, daß sich die Radien additiv verhalten. Tatsächlich liegen die Verhältnisse so, daß beide Sätze Näherungen sind, die die Wirklichkeit von verschiedenen Seiten zu erfassen suchen. Welche von beiden den Vorzug verdient, ist im Einzelfalle verschieden. Der BILTZ'sche Satz ist allgemeiner gültig, weil er von weniger Voraussetzungen abhängig ist. Er ist außerdem in einigen Fällen, z. B. bei den intermetallischen Phasen, sicher eine sehr viel bessere Näherung und führt ferner zu grundsätzlich wichtigen Erkenntnissen über den Bindungszustand in intermetallischen Phasen.

Schließlich sind auch die Arbeiten über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen in Clausthal begonnen worden. Sie lieferten zum ersten Male einwandfreie Daten für ein größeres Versuchsmaterial. Es ergab sich, daß diese Bildungswärmen zum Teil von recht erheblicher Größe und nur wenig kleiner sind als die von Salzen. Ferner zeigte sich eine ausgesprochene Abhängigkeit vom elektrochemischen Charakter: die Bildungswärmen sind um so geringer, je edler die Komponenten sind. In experimenteller Beziehung ist in diesem Zusammenhange die Ausarbeitung einer Methode für genaue kalorimetrische Messungen bei höheren Temperaturen (etwa 100°) zu nennen.

Diese großen Arbeitsgebiete sind in neuerer Zeit besonders durch die Ausbildung einer Tensionsanalyse der Sulfide und Phosphide erweitert worden. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind jedoch noch nicht zusammenfassend ausgewertet worden. Die Schaffung einer metallographischen Abteilung des Institutes hat zudem die Möglichkeiten eröffnet, neben diesen halbmetallischen Verbindungen auch typisch metallische Stoffe systematisch zu untersuchen.

Von allen den sonstigen Untersuchungen von BILTZ im einzelnen zu reden, ist nicht möglich. Es gibt wenig Gebiete der anorganischen Chemie, die er nicht bearbeitet hätte. Charakteristisch ist, daß Untersuchungen an wäßrigen Lösungen wenig Anziehungskraft für ihn besaßen, da es ihm klar war, daß hier das Lösungsmittel

viel zu stark ausgleicht. Ihn interessierten vor allem die wasserfreien Verbindungen, bei denen viele Eigenschaften krasse Unterschiede zeigen. So vermittelten z. B. die Arbeiten über die Leitfähigkeit von Salzschnmelzen wertvolle Erkenntnisse über den Aufbau der Halogenide. Bei Untersuchungen über Kieselsäuren und andere Oxydhydrate wurde im flüssigen Ammoniak ein ausgezeichnetes Mittel gefunden, um feuchten Hydroxyden u. ä. unter milden Bedingungen das Wasser zu entziehen. Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Gold bei verschiedenen Temperaturen lieferten Ergebnisse über die „pneumatolytische“ Überführung von Metallen, deren Bedeutung weit über diesen Sonderfall hinausgeht. Die Beiträge zur Rheniumchemie schließlich führten zu einer vollen Aufklärung der Chemie der Chloride, Oxyde, Sulfide und Phosphide dieses Elementes. Ferner seien mehr theoretische, zusammenfassende Arbeiten genannt, so z. B. über die Farben anorganischer Verbindungen und die Stabilisierung unbeständiger Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen.

Überblicken wir diese wissenschaftlichen Ergebnisse, so zwingt uns nicht nur die Fülle des Geleisteten zur Anerkennung, sondern vor allem auch der innere Wert. Die Bestrebungen, die anorganische Chemie wieder fruchtbar zu machen, verlangten vor allem eine Lösung von einengenden Theorien und Vorstellungen und die Rückkehr von dem für große Teile der anorganischen Chemie unbrauchbaren Schema der „Strukturchemie“ zu den Tatsachen selbst. Nur durch eine eingehende Erforschung der wirklichen Verhältnisse kann der Weg zu neuen Vorstellungen geebnet werden, die vom Allgemeinen ausgehen und nicht von einem Sonderfall — der Kohlenstoffchemie — auf die Gesamtheit der Elemente und ihre Verbindungen extrapoliert werden. Der Fortschritt ist ferner nur zu erreichen durch ein eingehendes Studium der Einzelverbindung mit physikalischen Methoden. Daß W. BILTZ auf diesen Wegen Schrittmacher gewesen ist und noch ist, stellt ein Verdienst dar, das eine Geschichtsschreibung auch dann noch anerkennen wird, wenn man über die Einzelergebnisse seiner Arbeiten nicht mehr sprechen wird.

Der Bedeutung des Forschers BILTZ entsprach es, daß man ihn nach dem Tode von R. LORENZ aufforderte, mit GUSTAV TAMMANN zusammen die Redaktion der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie zu übernehmen. Dies war um so berechtigter, als er nach dem Weltkriege die Ergebnisse seiner Arbeiten fast ausschließlich in dieser

Zeitschrift veröffentlicht hat. Ferner war er lange Jahre im Ständigen Ausschuß der BUNSEN-Gesellschaft, deren Tagungen für ihn wissenschaftlich und menschlich immer besondere Feierstunden waren. Die Fachgruppe für anorganische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker stand einige Jahre unter seiner Leitung. Die von ihm vorbereiteten Fachgruppensitzungen in Jena und Rostock hatten ein erfreulich hohes wissenschaftliches Niveau.

In dem Vorbild, das W. BILTZ als Forscher gibt, liegt auch letzten Endes der Schlüssel zu seinen Erfolgen als wissenschaftlicher Lehrer. Seiner Begeisterung für seine Wissenschaft, seinem aneifernden Vorwärtsdrängen konnte sich kaum einer seiner Mitarbeiter entziehen, zumal er selbst in seinem eigenen unermüdlichen Fleiß stets das beste Vorbild gab. Seine Mitarbeiter verdanken ihm nicht nur die dauernden Anregungen eines Meisters des Experiments, der immer einen neuen Weg sieht, wenn sich der erste als nicht gangbar erweist, sondern darüber hinaus bei der Auswertung der Versuche eine stete Weitung des Blickes. Wie oft sah nicht ein Ergebnis recht mager aus, bis BILTZ die großen Zusammenhänge aufwies, für die auch die unscheinbarste Beobachtung von Wert sein kann. Dabei lernt der Schüler stets und immer, daß das Experiment die unerschütterliche Grundlage alles Fortschrittes ist. Theorien sind gewiß wichtig, aber vergänglich. Ein richtig durchgeführter Versuch behält jedoch seinen Wert für alle Zeiten!

BILTZ erkannte, daß die Förderung des angehenden Chemikers im ersten Semester des Laboratoriumsunterrichtes beginnen muß. Falsche Vorstellungen der „chemischen Kinderjahre“ sind bekanntlich ebenso schwer zu beseitigen, wie es kaum möglich ist, einem Studenten erst bei seiner Doktorarbeit zweckmäßiges und sauberes Arbeiten beizubringen. Deshalb sorgte er dafür, daß das, was er selbst in Freiberg bei CLEMENS WINKLER gelernt hatte, für den Unterrichtsbetrieb seines Institutes maßgebend wurde. Durch seine Schüler ist es dann auch in andere deutsche Laboratorien eingeführt worden, so daß jene Reise reichlich Zinsen getragen hat. Darüber hinaus hat W. BILTZ aber durch seine Bücher auch einem weiteren Kreise Hilfsmittel für eine zweckmäßige Ausgestaltung des Unterrichtes in der anorganischen Chemie an die Hand gegeben. Mit seinem Bruder HEINRICH BILTZ schrieb er: „Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie“ sowie „Ausführung quantitativer Analysen“; allein verfaßte er „Ausführung qualitativer

Analysen“. Alle diese Bücher sind weit verbreitet, besonders auch im Auslande.

Nicht zuletzt ist auch der Vorlesungen zu gedenken, deren rednerische Eleganz und pädagogische Klarheit auf die Studierenden stets von großer Wirkung waren und sein werden. Auch ihnen ist das eigen, was die Persönlichkeit von BILTZ so auszeichnet: sie erwecken Begeisterung. Und so hat sich im Laufe der Zeit eine stattliche Zahl von Schülern und Mitarbeitern um ihn gesammelt. Sie alle zu nennen, verbietet der Raum. Wenn außer den im Text bereits angeführten noch die Namen: W. GEIBEL, W. MECKLENBURG, W. STOLLENWERK, B. FETKENHEUER †, E. BIRK †, W. GEILMANN, W. FISCHER, R. HÖLTJE, K. MEISEL, R. JUZA, H. HARALDSEN, F. WEIBKE und F. W. WRIGGE genannt werden, so mögen diese wenigen für viele gelten.

Es nimmt nicht wunder, daß sich mehrfach andere Hochschulen um einen so hervorragenden Forscher und Lehrer bemühten, so z. B. die Universitäten Jena und Leipzig. BILTZ blieb aber Hannover treu. Besonders erfreute ihn, daß er 1929 zum Honorarprofessor in Göttingen ernannt wurde. Ist doch Göttingen, dem er so viel verdankt, für ihn auch heute noch die Königin aller deutschen Universitäten. Auch Ehrungen aller Art fehlten nicht. So ernannten ihn die Technische Hochschule Stuttgart und die Deutsche Technische Hochschule Prag zum Ehrendoktor, die Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen und die Akademie in Halle zu ihrem Mitglied. Diesen Anerkennungen gegenüber ist er gewiß nicht gleichgültig gewesen. Aber höher steht ihm doch die Freude, daß sein Werk in seinen Schülern wächst, und daß der große, weitverstreute Mitarbeiterkreis mit Freude und Verehrung an seinem Meister hängt!

Und damit kommen wir vom Forscher und Lehrer zum Menschen. Wesentliches über das Charakterbild ergibt sich bereits aus dem, was über den Forscher und Lehrer gesagt ist; denn wohl selten bilden Wissenschaftler und Mensch eine so geschlossene Charaktereinheit wie bei BILTZ. Wenn es für den Forscher bezeichnend ist, auf der einen Seite zähe an dem bewährten Alten festzuhalten, auf der anderen Seite die neuesten Ergebnisse der physikalischen Chemie für seine anorganisch-chemischen Arbeiten auszunützen, so hält er auch als Mensch nicht nur das als wertvoll erkannte Alte in Ehren, sondern er sucht auch stets in neuen Strömungen das zu erkennen und zu stützen, was ihm als gut und bleibend

erscheint. Und ist der Wissenschaftler eine Persönlichkeit ureigenster Prägung, die unbeirrt von Zeit- und Modeströmungen den Weg geht, der ihr als richtig erscheint, so ist auch der Mensch in der Beurteilung der ihm bedeutungsvoll erscheinenden Ereignisse und in der Stellungnahme zu den in seinen Blickkreis kommenden Persönlichkeiten weitgehend unabhängig von äußerer Beeinflussung. Diese Selbständigkeit des Denkens macht ihn nicht nur in wissenschaftlichen, sondern auch in persönlichen Dingen zu einem wertvollen Berater, der bei Besprechungen oft Seiten eines Problems erkennt, die anderen verborgen bleiben. Jeder, der mit W. BILTZ in nähere Berührung kommt, erkennt in ihm eine überragende Persönlichkeit von immer vornehmer und großzügiger Gesinnung, deren höchstes Ziel es ist, durch die Förderung der deutschen Chemie dem deutschen Volke zu dienen. Und so vereinigen sich heute Freunde, Mitarbeiter und Schüler in Verehrung und Dankbarkeit, um dem nach schwerer Krankheit wieder in jugendfrischer Tatkraft Schaffenden den ihm so vertrauten Bergmannsruf zuzurufen:

„Glückauf“.

WILHELM KLEMM.

Danzig-Langfuhr, Januar 1937.

Zur Bestimmung des Nickels in kobalt- und kupferhaltigem Stahl

Von GÜNTHER BALZ

Die Bestimmung des Nickels in den verschiedenartigsten Legierungen und Stahlsorten, die heute erzeugt werden, erscheint, vor allem mit einem so spezifischen Fällungsreagens, wie es das Diacetyldioxim ist, als eine der einfachsten Aufgaben der analytischen Chemie. Dies ist auch fast durchweg der Fall. Nach dem durch O. BRUNCK¹⁾ erstmalig angegebenen Arbeitsverfahren ist die Nickelbestimmung in Stahl auf gravimetrischem Wege durch Fällung mit Diacetyldioxim bequem und sehr genau durchzuführen. Für Serienanalysen hat sich in Hüttenlaboratorien infolge geringen Zeitbedarfs die maßanalytische Bestimmung des Nickels mit Kaliumcyanidlösung nach GROSSMANN-MOORE²⁾ mit chemischer Indizierung des Endpunktes der Umsetzung mit Hilfe von Silberjodid bewährt, neuerdings auch nach W. HILTNER und W. GRUNDMANN³⁾ mit potentiometrischer Indizierung durch eine Silbersulfidelektrode unter Verwendung des Zwillingsröhrenpotentiometers, wobei ausgezeichnete Resultate erhalten werden. Die maßanalytische Bestimmung setzt aber die Abwesenheit von Kobalt und Kupfer voraus, weil diese ebenfalls mit Cyanid unter Komplexbildung reagieren. Für die rasche Bestimmung des Nickels in kobalt- und kupferhaltigem Stahl kommt praktisch nur die Trennung⁴⁾ mit Diacetyldioxim in Betracht. Die Abtrennung des Eisens durch Extraktion der salzsauren Lösung mit Äther oder nach der Acetatmethode wird man, selbst wenn man das Eisen

¹⁾ O. BRUNCK, Z. angew. Chemie **20** (1907), 1844; Stahl u. Eisen **28** (1908), 331.

²⁾ H. GROSSMANN, Chem.-Ztg. **32** (1908), 1223; T. MOORE, Chem. News. **59** (1889), 150.

³⁾ W. HILTNER u. W. GRUNDMANN, Arch. Eisenhüttenwes. **3** (1929/1930), 277.

⁴⁾ Ausgew. Meth. d. Chemiker-Fachaussch. d. Ges. d. Metallhütten- u. Bergleute, 2. Aufl. (1931), S. 240, 241; vgl. auch H. u. W. BILTZ, Ausführ. quant. Analysen, S. Hirzel, Leipzig 1930, S. 233.

bestimmen will, wegen der Unbequemlichkeit und des größeren Zeitbedarfes bei technischen Analysen nach Möglichkeit nicht durchführen, sondern die Begleitmetalle (Eisen, Aluminium, Chrom u. a.) als komplexe Tartrate oder Zitate nach BRUNCK¹⁾ in Lösung halten und das Nickel durch Diacetyldioxim fällen.

Bei der praktischen Durchführung der Nickelbestimmung in stärker kobalthaltigem Stahl nach der geschilderten, allgemein üblichen Methode treten jedoch leicht Störungen auf, die nicht allgemein bekannt zu sein scheinen, soweit dies aus analytischen Lehrbüchern und Nachschlagewerken zu ersehen ist.

Fällt man das Nickel nach dem Lösen des Stahls in Salpetersäure, und Zugabe von Weinsäure mittels Diacetyldioxim in der Hitze aus, so wird das ausfallende Nickeldiacetyldioxim bei Anwesenheit von Kobalt häufig schmutzig braunrot, statt rein hellrot, außerdem läßt es sich dann außerordentlich schlecht filtrieren, weil es sowohl Glasfildertiegel wie Papierfilter infolge seiner schleimigen Beschaffenheit verstopft. Die Nickelwerte werden merklich zu hoch, wenn man solche Niederschläge zur Wägung bringt. Zum erstenmal machte H. KÖNIG²⁾ auf diese Erscheinung aufmerksam, die eine sehr unangenehme Störung für Betriebsanalysen bedeutet. O. BRUNCK³⁾ gab darauf einen Weg zur Vermeidung der geschilderten Komplikationen an, nämlich die Zugabe von schwefliger Säure zwecks Reduktion des Eisen(3)-salzes zu Eisen(2)-salz, und stellte fest, daß die gleichzeitige Anwesenheit von Nickel-, Kobalt- und Eisen(3)-salz bei der Fällung die Ursache der Störung ist. I. G. WEELDENBURG⁴⁾ fand wie BRUNCK, daß die gemeinsame Anwesenheit von Kobalt- und Eisen(3)-salz die Fällung des Nickels stört, weil zusammen mit dem Nickeldiacetyldioxim ein kobalt- und eisenhaltiger Niederschlag ausfällt, so daß naturgemäß die Nickelwerte zu hoch werden. Er konnte eine Verbindung $\text{FeCoC}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_6$ isolieren, die außerordentlich schwer filtrierbar ist und die Störung bei der Nickelbestimmung in kobalthaltigem Stahl verursacht.

Im Rahmen einer Arbeit, die im wesentlichen die Ermittlung eines zuverlässigen Schnellverfahrens zur Bestimmung von Nickel in

¹⁾ O. BRUNCK, l. c., S. 1844.

²⁾ H. KÖNIG, Chem.-Ztg. **37** (1913), 1106.

³⁾ O. BRUNCK, Chem.-Ztg. **37** (1913), 1374; Z. angew. Chemie **27** (1914), 315.

⁴⁾ J. G. WEELDENBURG, Rec. Trav. Pays-Bas **43** (1924), 465; Chem. Zbl. **1924**, II, 513.

aluminiumhaltigem Magnetstahl nach MISHIMA („Alnistahl“) zum Ziele hatte, wurden einige Versuche durchgeführt, um die geschilderten Störungen aufzuklären, die bei der Analyse von stärker kobalthaltigem Alnistahl häufig auftraten, und Wege zu ihrer Vermeidung anzugeben.

Mit Rücksicht auf die Bestimmung des Aluminiums in der gleichen Einwaage durch elektrolytische Trennung von den anderen Bestandteilen des Stahls nach TH. M. DROWN und A. G. MAC KENNA¹⁾ mit Hilfe einer Quecksilberkathode, die auf der hohen Überspannung des Wasserstoffs am Quecksilber beruht, war das Lösungsverfahren für die Stahlproben vorgezeichnet: Der Stahl wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst unter tropfenweisem Zusatz der eben notwendigen Menge Salpetersäure, um vollständige Lösung zu erzielen und alles Eisen in die dreiwertige Form überzuführen. Die Oxydation des Eisens ist notwendig, um in der Lösung das Kobalt nach der sehr bequemen und außerordentlich genauen Methode von P. DICKENS und G. MAASSEN²⁾ potentiometrisch titrieren zu können. Nach dem Verkochen der Stickoxyde wird die Lösung in einem Meßkolben verdünnt, dem zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile aliquote Teile entnommen werden. Dieses Lösungsverfahren wurde für die Stahlproben angewandt, mit denen die Fällungsversuche zur Nickelbestimmung unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden.

I. Fällung von Ni in Gegenwart von Al und Fe

Zuerst wurden einige Nickelbestimmungen in einem praktisch kobaltfreien Alnistahl (spektrographisch geprüft) durchgeführt, der etwa 30% Nickel enthielt (29,2% Ni, 12,8% Al, Rest Fe). Der Vorratslösung (2,000 g/500 cm³) wurden 4 Proben zu je 200 mg entnommen, nach Zugabe von 2 g Weinsäure und Abstumpfen der Hauptmenge der Säure mit Ammoniak wurde bei einem Gesamtvolumen von etwa 300 cm³ das Nickel in der Siedehitze mit Diacetyldioximlösung (40 cm³) und Ammoniak gefällt. Die Niederschläge sahen rein hellrot aus und ließen sich leicht filtrieren, sie wurden in üblicher Weise zur Wägung gebracht. Die Ergebnisse der Nickelbestimmungen stimmten unter sich tadellos überein: 29,19%, 29,21%, 29,20%, 29,20%.

Die Filtrate der Fällungen wurden längere Zeit nahe der Siedetemperatur gehalten (etwa 1 h), sie blieben völlig klar und veränderten ihre gelbliche Farbe kaum. Von diesen Filtraten wurden nun 2 mit

¹⁾ TH. M. DROWN u. A. G. MAC KENNA, Chem. News. 64 (1891), 194; Journ. Analyt. Chemistry 5 (1891), 627; Chem. Zbl. 1892, I, 179.

²⁾ P. DICKENS u. G. MAASSEN, Arch. Eisenhüttenwesen 9 (1935/1936), 487.

Lösungen von 5 und 10 mg Co (als Nitrat) versetzt, ziemlich rasch begann darauf die Abscheidung eines braunroten Niederschlages, ein Beweis, daß die Störungen der Ni-Fällung auf die gleichzeitige Anwesenheit von Co und Fe zurückzuführen sind.

2. Fällung von Ni in Gegenwart von Al, Fe und Co

Nun wurden mehrere Fällungen unter verschiedenen Bedingungen mit jeweils gleichen Proben der Lösung eines kobalthaltigen AlNi-stahls durchgeführt (23,6% Ni, 5,8% Co, 3,5% Al, Rest Fe). Die Einwaage von 4,000 g wurde zu 1 Liter gelöst, zu jeder Fällung wurden 200 mg angewandt, der Weinsäurezusatz betrug jeweils 2 g, das Fällungsvolumen etwa 300 cm³.

a) Fällung bei Siedehitze in ammoniakalischer Lösung

Drei Proben wurden bei Siedehitze mit Diacetyldioximlösung (40 cm³) in schwach ammoniakalischer Lösung versetzt. Die ausfallenden Niederschläge waren alle mehr oder weniger stark schmutzig rotbraun und ließen sich kaum filtrieren, deshalb wurde nur eine Fällung fertig filtriert. Diese Bestimmung fiel, wie zu erwarten war, merklich zu hoch aus: 25,4% statt 23,6%! Das klare dunkelrotbraune Filtrat wurde nochmals zum Sieden erhitzt, es fiel wieder ein braunroter Niederschlag aus. Bei der qualitativen Prüfung erwiesen sich alle Nickelniederschläge als kobalt- und eisenhaltig. Leicht und sicher ließ sich Kobalt in solchen Nickelniederschlägen durch die Blaufärbung der Boraxperle nachweisen.

b) Fällung bei Siedehitze in essigsaurer Lösung

Um zu prüfen, ob die Fällung aus essigsaurer Lösung, die zur Ni-Bestimmung in Kobaltstahl empfohlen wird¹⁾, das Mitausfallen der Kobalt-Eisenverbindung mit Sicherheit verhindert, wurden 3 Proben bei Siedehitze mit Diacetyldioxim unter Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat gefällt. Ein Becherglas wurde sofort nach der Fällung durch Einstellen in Wasser abgekühlt, die beiden anderen wurden nach Entfernen der Wärmequelle etwa 10 Minuten sich selbst überlassen und dann filtriert.

Der rasch abgekühlte Niederschlag sah rein hellrot aus und ließ sich leicht filtrieren, er war fast kobaltfrei. Die beiden anderen Fällungen sahen mißfarbig aus, wenn auch nicht so dunkel wie die aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen, sie ließen sich schlecht

¹⁾ Ausgew. Meth., S. 241.

filtrieren und waren im Gegensatz zu dem rasch abgekühlten, der sehr wenig Kobalt enthielt, stark kobalthaltig. Die Filtrate gaben beim Erhitzen zum Sieden starke braunrote Fällungen.

c) Fällung bei 70° in ammoniakalischer Lösung

In 2 Proben wurde das Nickel ähnlich wie bei a) gefällt, jedoch wurde die Temperatur von 70° nicht überschritten. Beide Niederschläge sahen hellrot aus und ließen sich gut filtrieren, einer war jedoch etwas kobalthaltig.

d) Fällung bei 70° in essigsaurer Lösung

Aus natriumacetathaltiger essigsaurer Lösung wurden ebenfalls 2 Proben bei 70° gefällt. Die Niederschläge sahen rein hellrot aus, ließen sich sehr leicht filtrieren und waren kobaltfrei.

e) Fällung bei Siedehitze in Gegenwart von schwefliger Säure bzw. Natriumsulfit

Von insgesamt 4 Proben wurden 2 mit 10 cm³ schwefliger Säure (gesättigte Lösung von SO₂ in Wasser) versetzt, 2 mit je 4 g Natriumsulfit, nach Zusatz der Weinsäure wurde die Hauptmenge der Säure mit Ammoniak abgestumpft. Dann wurden die Lösungen zum Sieden erhitzt und das Nickel aus je einer sulfithaltigen und einer schweflige Säure enthaltenden einmal durch Zugabe von Ammoniak und dann von Natriumacetat gefällt. Sämtliche Niederschläge sahen rein hellrot aus und ließen sich sehr leicht filtrieren. Die Werte der Bestimmungen aus essigsaurer Lösung waren 23,57% und 23,59%, aus ammoniakalischer Lösung 23,58% und 23,56%. Bei der qualitativen Prüfung erwiesen sich alle Niederschläge als kobaltfrei.

3. Fällung von Ni in Gegenwart von Al, Fe, Co und Cu

Wenn auch die Trennung des Kupfers von den anderen Metallen, die in dem Stahl vorhanden sind, mit Hilfe von Schwefelwasserstoff, Salicylaldoxim, event. auch durch Elektrolyse unter Zusatz von Hydrazinsulfat, glatt durchzuführen ist, so besteht doch der Wunsch, das Nickel in einem Arbeitsgang von allen Begleitmetallen im Stahl trennen zu können. Es wurden deshalb noch einige Versuche zur selektiven Bestimmung des Nickels in einem kupfer- und kobalthaltigen Alnistahl durchgeführt (20,3% Ni, 10,8% Co, 5,8% Cu, 7,3% Al, Rest Fe). Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Eisen und Kobalt kam nur die Fällung in sulfit- oder schwefeldioxydhaltiger

Lösung in Frage. Es wurden einer wie früher hergestellten Stammlösung des Stahls gleiche Mengen von 200 mg für die Versuche entnommen, mit je 4 g Sulfit und dann mit 2 g Weinsäure oder 3 g Natriumtartrat versetzt, die Hauptmenge der freien Säure wurde anschließend mit Ammoniak abgestumpft, das Fällungsvolumen der Lösungen betrug wie früher etwa 300 cm³.

Bei der Fällung in siedend heißer ammoniakalischer Lösung stellte sich heraus, daß die Niederschläge mißfarbig wurden, besonders wenn die heiße Lösung einige Zeit stehen blieb, sie ließen sich auch wieder schlecht filtrieren. Die qualitative Untersuchung ergab, daß sie zwar kobaltfrei, aber stark kupferhaltig waren. Dies ist auch verständlich, denn die Lösungen enthalten unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Komponenten der FEHLING'schen Lösung, nämlich Cu⁺⁺, C₄H₄O₆^{''} und OH', die mit dem Sulfit als Reduktionsmittel unter Abscheidung von Cu₂O bzw. Cu reagieren.

Die Fällung in essigsaurer Lösung dagegen durch Zusatz von Natriumacetat unter sonst gleichen Versuchsbedingungen gab völlig einwandfreie Nickelniederschläge, die rein hellrot waren und sich rasch filtrieren ließen. Die Werte für den Nickelgehalt stimmten sehr gut überein: 20,29%, 20,26%, 20,28%.

Ist nur Kupfer ohne Kobalt in dem Stahl vorhanden, so kann das Nickel, wie schon O. BRUNCK¹⁾ angegeben hat, ohne Sulfitzusatz in üblicher Weise aus ammoniakalischer Lösung gefällt werden.

Aus den Versuchen ergibt sich für die Bestimmung des Nickels mit Diacetyldioxim in kobalthaltigem Stahl (und ähnlichen Legierungen) folgendes:

Durch Zusatz von Natriumsulfit oder schwefliger Säure ist das Eisen zu Eisen(2)-Salz zu reduzieren, nach Zusatz der nötigen Menge Weinsäure wird das Nickel in der Hitze mit Diacetyldioxim aus essigsaurer Lösung gefällt. Bei Abwesenheit von Kupfer kann die Fällung auch aus ammoniakalischer Lösung erfolgen. Die Fällung aus essigsaurer Lösung ohne Sulfit- oder SO₂-Zusatz ist nicht zu empfehlen, weil sie leicht zu Fehlern führen kann.

4. Potentiometrische Titration von Ni nach der Fällung mit Diacetyldioxim

Die maßanalytische Bestimmung des Nickels mit Cyanidlösung setzt die Abwesenheit von Kupfer und Kobalt voraus. Weil die Trocknung und Wägung des Nickeldiacetyldioxims für eine Schnellbestimmung noch verhältnismäßig viel Zeit beansprucht, wurde versucht, das Nickel im Anschluß an die Fällung durch potentiometrische

¹⁾ O. BRUNCK, l. c., S. 1374, S. 315.

Titration nach W. HILTNER und W. GRUNDMANN¹⁾ zu bestimmen, um dieses elegante Verfahren auch für kupfer- und kobalthaltigen Stahl verwenden zu können. Man kann zu diesem Zweck das Ni-Diacetyldioxim veraschen²⁾, das Oxyd in Säure lösen und dann mit Cyanid titrieren. Einfacher und sicherer ist es, das Oxim in Säure zu lösen und zu titrieren. Zunächst wurde die Brauchbarkeit der Methode an gewogenen Mengen von Ni-Diacetyldioxim geprüft. Die Niederschläge wurden von den Filtertiegeln mit warmer Salzsäure gelöst, das Oxim durch etwa 5 Minuten langes Kochen unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure zerstört. Nach dem Abkühlen der Lösungen wurde entsprechend der Vorschrift von HILTNER und GRUNDMANN Ammoniumcitrat und Ammoniak zugegeben und mit Kaliumcyanid bis zum Potentialsprung titriert. Als Indikatorelektrode diente die auch in Gegenwart von Eisen brauchbare Silbersulfidelektrode nach W. HILTNER³⁾, als Bezugselektrode eine Mercurosulfatelektrode, der Potentialgang wurde mit einem Zwillingsröhrenpotentiometer nach W. HILTNER⁴⁾ sehr bequem beobachtet. Die Cyanidlösung wurde gegen reinstes Carbonyl-Nickel eingestellt.

Die Ergebnisse der Titration stimmten außerordentlich genau mit dem berechneten Wert überein: In 165,4 mg $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ wurden 33,7 mg Ni gefunden (ber. 33,61 mg), in 222,2 mg 45,1 mg Ni (ber. 45,15 mg).

An einigen kobalt- und kupferhaltigen Alnistahlproben wurde die Methode auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. Die aus essigsaurer Lösung gefällten Nickelniederschläge wurden auf schnell filtrierenden Papierfiltern (Schwarzband, Schleicher & Schüll) abfiltriert, dann unter Durchstoßen der Filter mit warmer verdünnter Salpetersäure in Bechergläser gespült und durch etwa 3—5 Minuten langes Sieden unter Zusatz von wenig Salzsäure oder Nitritlösung zur völligen Zerstörung des Oxims gelöst. Dann wurde abgekühlt und das Nickel in der oben angegebenen Weise titriert. Durch Einwerfen von Eis konnte der Zeitbedarf noch verringert werden (bei höherer Temperatur verflacht der Potentialsprung bis zur Unkenntlichkeit), dies hatte den Vorteil, daß der Potentialsprung noch größer wurde. Wenn

¹⁾ W. HILTNER u. W. GRUNDMANN, l. c., S. 277.

²⁾ BERL-LUNGE, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. (1932), Bd. II, 2, S. 1394.

³⁾ W. HILTNER, Z. analyt. Chem. **95** (1933), 39; vgl. auch W. HILTNER u. W. GRUNDMANN, Arch. Eisenhüttenwesen **3** (1929/1930), 277.

⁴⁾ W. HILTNER, Chem. Fabrik **6** (1933), 111.

das Oxim nicht vollständig zerstört war, so zeigte sich dies zu Beginn der Titration: Nach dem Ammoniakzusatz wurde die Lösung rötlich von ausfallendem Ni-Diacetyldioxim, die Titration ergab dann zu niedere Werte, weil das Cyanid sich mit dem Ni-Oxim nicht umsetzt. Die übrigen Bestimmungen stimmten mit den gravimetrischen sehr gut überein:

Ni, potentiometrisch ermittelt	20,25%	21,48%	11,91%
Ni, gravimetrisch	20,27%	21,42%	11,95%.

Nachstehende Arbeitsvorschrift hat sich für die rasche und genaue Bestimmung des Nickels in kobalt- und kupferhaltigem Stahl bei zahlreichen Analysen bewährt:

Die Einwaage wird danach bemessen, ob aus ihr neben Nickel noch andere Legierungsbestandteile (Co, Al, Fe usw.) bestimmt werden sollen. Die Probe wird unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure (1:5, für je 1 g etwa 30 cm³) gelöst, wenn Al nicht aus der gleichen Einwaage bestimmt werden soll, in verdünnter Salzsäure (1:1, für je 1 g etwa 50 cm³), dann wird tropfenweise nur soviel Salpetersäure zugegeben, bis vollständige Lösung und Oxydation zu Fe(3)-salz eingetreten ist. Nach dem Verkochen der Stickoxyde (bzw. des Chlors) wird etwa ausgeschiedenes SiO₂ abfiltriert (oder durch wenige Tropfen HF in Lösung gebracht) und die Lösung in einem Meßkolben auf 250 oder 500 cm³ verdünnt. Man entnimmt die etwa 30—60 mg Nickel entsprechende Menge, gibt soviel Natriumsulfit (oder SO₂-Lösung) zu, bis alles Fe(3)- zu Fe(2)-salz reduziert ist und die Lösung deutlich nach SO₂ riecht (event. ist noch Säure zuzugeben, um aus Na₂SO₃ das SO₂ freizumachen). Für 0,5 g Stahl sind etwa 5 g Na₂SO₃ bzw. 10 cm³ gesättigte SO₂-Lösung meist ausreichend, auf alle Fälle ist ein Überschuß anzuwenden. Nun wird Weinsäure zugegeben (für 0,5 g Stahl etwa 3—4 g), mit Ammoniak eben neutralisiert, dann mit Salzsäure (etwa 20 Tropfen konz.) wieder schwach angesäuert und auf etwa 300 cm³ verdünnt. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden, gibt für je 10 mg Ni + Co 6—8 cm³ alkohol. Diacetyldioximlösung zu und fällt das Nickel durch Zusatz von etwa 3—4 g Natriumacetat unter Umrühren aus. Man prüft auf vollständige Fällung durch weitere Zugabe von Acetat und Diacetyldioxim. Nur wenn Kupfer abwesend ist, kann man auch aus ammoniakalischer Lösung fällen, aber die Fällung aus essigsaurer Lösung gibt auf alle Fälle richtige Ergebnisse. Man kühlt durch Einstellen in Wasser ab und bestimmt das Nickel in üblicher Weise durch Wägung oder rascher durch potentiometrische Titration.

Zur potentiometrischen Bestimmung filtriert man den Niederschlag auf ein rasch filtrierendes Papierfilter, wäscht aus, durchstößt das Filter und spült den Niederschlag mit heißer verdünnter Salpetersäure (etwa 20 cm³ 1:1) in ein Becherglas, erhitzt und hält nach Zugabe einiger Tropfen Nitritlösung (10%ig) oder Salzsäure etwa 5 Minuten im Sieden, bis das Oxim zerstört und die Stickoxyde bzw. das Chlor verkocht sind. Man kühlt ab, am einfachsten durch Zugabe von Eis, verdünnt auf etwa 200 cm³, gibt etwas Ammoniumcitrat und Ammoniak im Überschuß zu (etwa 50 cm³ konz. und titriert¹⁾ bei höchstens 20° mit Kaliumcyanidlösung bis zum Potentialsprung. Als Indikatorelektrode verwendet man eine Ag-Elektrode oder die Ag₂S-Elektrode nach HILTNER²⁾, als Bezugselektrode eine Mercurosulfat- oder Kalomelelektrode.

¹⁾ W. HILTNER u. W. GRUNDMANN, l. c., S. 15.

²⁾ W. HILTNER, l. c., S. 21.

Stuttgart, 15. Dezember 1936, Robert Bosch A. G., Abt. Stoffentwicklung.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Dezember 1936.

Einige Beobachtungen über Bildung von Fluorwasserstoff aus den Elementen und über die Lichtabsorption von Fluor

Von MAX BODENSTEIN und HELMUT JOCKUSCH
unter teilweiser Mitarbeit von SHING-HOU CHONG

Mit 4 Figuren im Text

I. Die Vereinigung von Fluor und Wasserstoff

Vor einiger Zeit haben wir über Versuche berichtet¹⁾, die Vereinigung von Fluor mit Wasserstoff messend zu verfolgen. Sie wurden bei -190° bis $+20^{\circ}\text{C}$ in Gefäßen von Glas, Quarzglas und Silber ausgeführt und führten zum Schluß, daß in voller Analogie mit dem Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Wasserstoff mit Chlor und Brom auch hier die Reaktion über Atome verläuft und eine Kettenreaktion darstellt. Das Ergebnis ließ sich allerdings nur qualitativ aus den Beobachtungen ableiten, denn es war unmöglich, die Versuche so reproduzierbar zu gestalten, wie es bei den beiden anderen Halogenen, wenn auch zum Teil nur unter großen Schwierigkeiten, gelungen war. Denn es war hier nicht nur der Kettenabbruch, der infolge seiner Zufälligkeit schon beim Chlorwasserstoff so ungeheure Schwierigkeiten bereitet hatte, sondern auch der Kettenbeginn, der unregelmäßig war. Er vollzog sich durch Bildung von Fluoratomen an der Gefäßwand, aber deren Häufigkeit war ganz unregelmäßig und im höchsten Maße vom Zustand der Gefäßwand, vom Material und von der Vorbehandlung abhängig, und das Ergebnis war, wie gesagt, daß nur qualitativ auf einen der Bildung von Chlor- und Bromwasserstoff analogen Mechanismus geschlossen werden konnte.

In einem Magnesiumgefäß fand bei Zimmertemperatur praktisch gar keine Umsetzung statt, und wir hatten beabsichtigt, in einem solchen photochemisch die Umsetzung anzuregen und ihre Geschwindigkeit durch dosierte Konzentrationen von Siliciumtetrafluorid, in dem wir den hauptsächlichsten Kettenabbrecher sahen, zu beschränken. Über diese Versuche und die sich ihnen anschließenden soll im folgenden berichtet werden.

¹⁾ Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss. 1934, 2.

Das Magnesiumgefäß¹⁾ war ein Zylinder von etwa 50 mm lichtem Durchmesser und 150 mm Länge, durch eine Magnesiumkapillare mit dem Manometer — einem Silberbüchsen mit Membran von Platin²⁾ — und durch Silberkapillaren mit den Platinventilen für die Gase und die Pumpe verbunden. Zur Einführung des Lichts diente ein Fenster von sehr klarem Flußspat, das in eine in der Deckelplatte vorgesehene Öffnung eingeschliffen und nur von außen mit Siegelack gedichtet war. Sein Durchmesser betrug 10 mm, der hindurchgehende Lichtstrahl kam ohne Filtrierung von einer end-on brennenden Quarzquecksilberlampe über ein Linsensystem und ein total reflektierendes Prisma, das ihn praktisch parallel bis zum Boden des Gefäßes führte.

Daß in einem solchen Gefäß ohne Belichtung auch bei Zimmertemperatur keine Reaktion statthat, hatten wir schon früher beobachtet. Wir hatten daraus geschlossen, daß sich an ihm keine Fluoratome bilden und die Umsetzung daher nicht eingeleitet wird. Für die photochemischen Versuche wurde das Gefäß auf -78° gekühlt, um den gebildeten Fluorwasserstoff niederzuschlagen und die Umsetzung an der Druckänderung zu verfolgen. Es trat aber praktisch keine Druckänderung ein, also auch keine Reaktion. Das war überraschend, da das bis 2000 Å reichende Ultraviolett nach den vorhandenen Beobachtungen³⁾, die wir in weiter unten zu beschreibenden Messungen durchaus bestätigen konnten, bei etwa 2900 Å ein kräftiges Absorptionsmaximum hat, in einem Gebiet, das bei der Absorption zweifellos Zerfall in die Atome zur Folge hat (Kontinuum, und ein Quant zweifellos größer als die Dissoziationswärme einer Molekel).

Auch v. WARTENBERG (l. c.) hatte beim Belichten in einem durch aufgekittete Quarzfenster verschlossenen Glasrohr nur außerordentliche geringe Wirkung der Belichtung beobachtet. Er fand das in bester Übereinstimmung mit dem Umstand, daß ein Gemisch von Fluor mit Wasserstoff stets vollständig trocken ist — infolge der energischen Reaktion zwischen Fluor und Wasser — und dem weiteren, daß extrem trockenes Chlorknallgas auch nicht reagiert. Nachdem aber inzwischen festgestellt ist⁴⁾, daß dieses Nichtreagieren

¹⁾ Für seine Herstellung sind wir der I. G. Farbenindustrie A.-G. Werk Bitterfeld zu lebhaftem Dank verpflichtet.

²⁾ G. KORNFIELD u. E. KLINGLER, Z. phys. Chem. B, 4 (1929), 37.

³⁾ H. v. WARTENBERG, Z. phys. Chem. Bodenstein-Festband, S. 61 (1931).

⁴⁾ F. BERNREUTHER u. M. BODENSTEIN, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1933, VI; M. BODENSTEIN, Z. phys. Chem. B, 20 (1933), 451 und B, 21 (1933), 469.

hier und wahrscheinlich auch in anderen Fällen nicht auf Fehlen von Wasserdampf, sondern auf Anwesenheit von Ketten abbrechenden Verunreinigungen zurückzuführen ist, muß man dies letztere auch hier annehmen. Solche Verunreinigungen waren in v. WARTENBERG's Versuchen zweifellos in erheblichen Konzentrationen vorhanden, da sein Fluor in ständiger Berührung mit den Gefäßwänden von Glas und Quarz stand, mit denen es nach den in unserer früheren Arbeit mitgeteilten Beobachtungen ziemlich schnell unter Erzeugung von Siliciumfluorid und Sauerstoff reagiert. Daß in unseren Gasen, die nur mit Metallen in Berührung gewesen waren, ähnliches der Fall war, war ausgeschlossen. Trotzdem fand praktisch keine Lichtreaktion statt, und selbst als wir in unserem Magnesiumgefäß die Reaktion noch dadurch zu fördern versuchten, daß wir den Gasen mäßige Mengen von Chlor zusetzten, hatte das gar keinen Erfolg. Es ist danach sicher, daß die durch die Lichtabsorption und die Bildung der Atome angeregten Ketten sehr schnell abgebrochen werden, und da hier Verunreinigungen der Gase in irgend nennenswertem Ausmaß ausgeschlossen waren, daß der Abbruch erfolgt durch irgendwelche Umsetzung mit dem Magnesium der Gefäßwand.

Daß das Magnesium, das dem Fluor, dem Fluorwasserstoff und den Kaliumbifluoridschmelzen gegenüber so ungewöhnlich — und so erfreulich — widerstandsfähig ist, mit den Atomen so leicht reagiert, ist freilich überraschend. Aber es ist ja sicherlich nicht das Magnesium, das widerstandsfähig ist, sondern der kohärente Überzug vom Magnesiumfluorid, und der mag sehr wohl mit dem Wasserstoffatom leicht reagieren — $\text{MgF}_2 + \text{H} = \text{MgF} + \text{HF}$ — und dabei durch das Fluor stets sofort regeneriert werden.

So wäre es denkbar, daß tatsächlich die Magnesiumwand die Atome der Kette, und zwar die Wasserstoffatome, prompt wegfangt. Das ließ sich prüfen, indem die Chlorknallgasreaktion im Magnesiumgefäß vorgenommen wurde, bei der uns die Vorgänge im Gasraum heute ja im wesentlichen geläufig sind. Bei der Ausführung der Versuche stellte sich heraus, daß es eine gewisse Zeit beansprucht, bis das vom Fluorid durch Auswaschen befreite und nachher durch Erwärmen getrocknete Gefäß soweit oberflächlich chloriert war, daß im Dunkeln nur mehr eine ganz langsame, durch Druckabnahme charakterisierte Absorption von Chlor stattfand. Beim Belichten, das natürlich bei Zimmertemperatur stattfand, war die Druckabnahme zunächst wieder geschwinder und setzte sich nach dem Verdunkeln fort, offensichtlich auf einer Absorption von HCl an MgCl_2 .

beruhend. Aber auch dieser Vorgang kam schließlich zum Stillstand, und nun konnte die photochemische Umsetzung gemessen werden — durch Probenahme und Analyse. Sie war nur mäßig gut reproduzierbar. Ihre Geschwindigkeit war zwar wesentlich größer als beim Fluor, aber sie blieb auch hier bescheiden. Als nun das Magnesiumgefäß durch ein ähnlich geformtes von Quarz ersetzt wurde, zeigte sich, daß mit der gleichen Belichtung — ein Loch von 10 mm Durchmesser in einer Blende trat an Stelle des Fensters — die Reaktion außerordentlich schnell lief. Erst eine Schwächung des Lichtes mittelst eines geschwärzten Drahtnetzes auf $\frac{1}{6}$ ließ sie meßbar schnell verlaufen, doch war sie auch dann noch zehnmal so schnell wie die im Magnesiumgefäß.

Die Intensität des Lichtes wurde dabei natürlich nicht gemessen. Aus dem Grad der Sorgfalt bei Herstellung der Gase können wir nach unseren Erfahrungen auf eine Quantenausbeute im Quarzgefäß von etwa 5000 schließen. Dann beträgt die im Magnesiumgefäß nur 100. Ihre geringe Größe ist dann natürlich bedingt durch die Eigenschaften der Wand, und wenn die hier aus Chlorid, im Fall des Fluorwasserstoffes aus Fluorid bestand, so darf doch mit Sicherheit angenommen werden, daß auch im letzteren Falle sie es ist, die die Ketten stark verkürzt und eine merkliche Umsetzung nicht zustande kommen läßt.

Wir haben dann noch mit Fluor und Wasserstoff einige Versuche in einem Platingefäß ausgeführt, das etwas kleiner war als das aus Magnesium, im übrigen aber ganz ähnlich und mit dem gleichen Flußspatfenster versehen. Auch diese Versuche wurden bei -78° ausgeführt, um die Reaktion durch Druckabnahme verfolgen zu können.

Dunkelmessungen verliefen ganz ähnlich wie im Silbergefäß, die Reaktion begann nach einer ganz schwach ausgeprägten Induktionsperiode, die wohl nicht auf unvollkommene Mischung im Anfang zurückzuführen ist, mit einer mäßigen Geschwindigkeit, um allmählich einzuschlafen, längst ehe die reagierenden Gase verbraucht waren. Die nach allem Voraufgehenden nicht zweifelhafte Deutung ist, daß sie an der Wand beginnt, vielleicht sogar ausschließlich an der Wand statthat, wo der Wasserstoff ja in Form von Atomen verfügbar ist, und daß dieser Vorgang zum Stillstand kommt, wenn die Wand hinreichend gründlich mit dem niedergeschlagenen Fluorwasserstoff bedeckt ist.

Die in Fig. 1 wiedergegebenen Kurven stellen einige typische Versuche dar, mit den Anfangsdrucken 60 mm H_2 + 40 mm F_2 . Sie

bedürfen keiner Erläuterung, nur sei erwähnt, daß die Gase mehrfach explodierten, wenn sie beim Auspumpen nach Beendigung des Versuchs mit den wärmeren Metallen der Leitung in Berührung kamen.

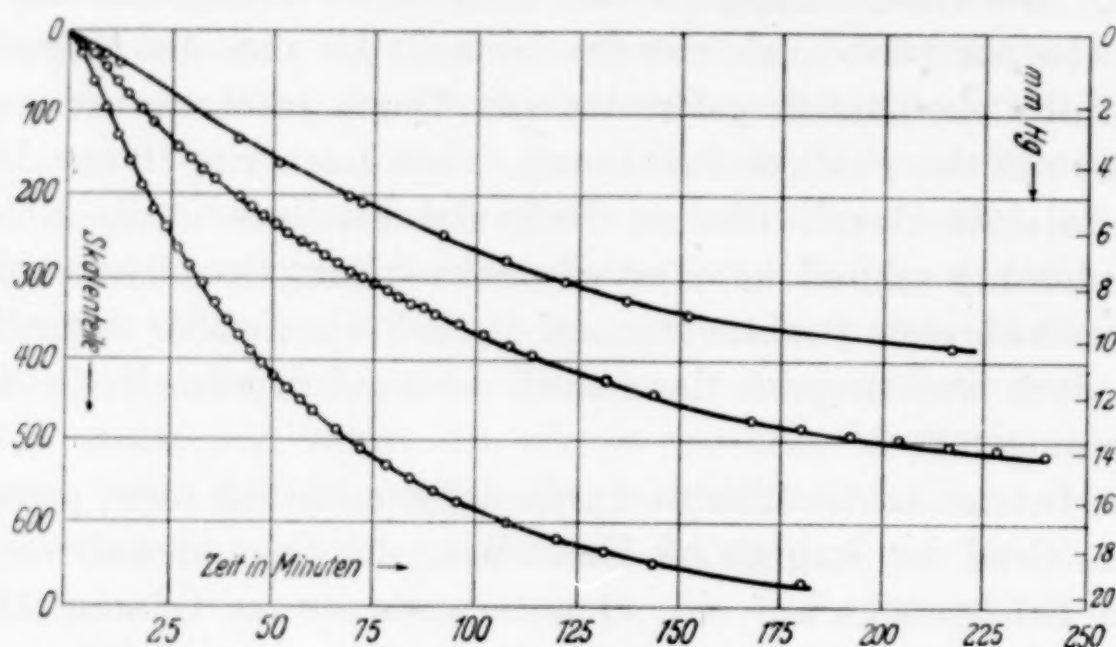


Fig. 1. $\Delta p/\Delta t$ im Plattingefäß bei -78°

Versuche, in diesem Plattingefäß die Reaktion durch Einstrahlung von Licht der gleichen Quelle und der gleichen Intensität wie beim

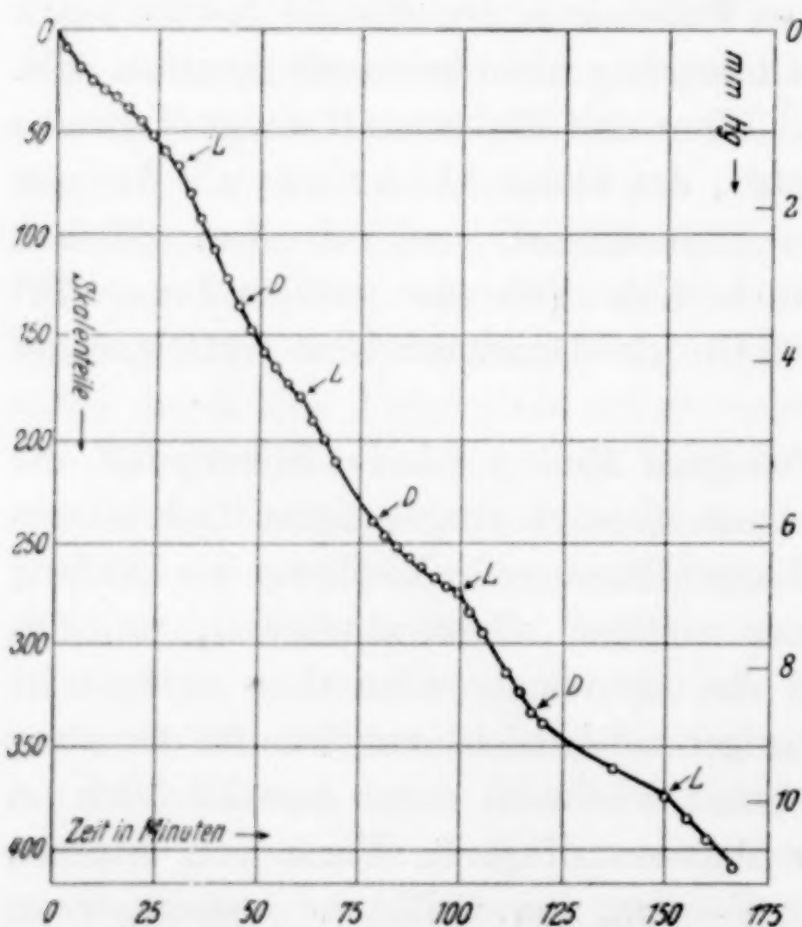


Fig. 2. $\Delta p/\Delta t$ im Plattingefäß bei -78°

L = Belichtung begonnen, D = verdunkelt

Magnesiumgefäß zu beschleunigen, verliefen auch hier vergeblich. Durch eine größere Linse von geringerer Brennweite wurde dann die Lichtintensität merklich gesteigert, und gleichzeitig wurde der Druck des Fluors auf 120 mm Hg gesteigert, bei wieder 40 mm Wasserstoff. Jetzt konnte mindestens qualitativ eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden, die um so deutlicher wurde, je mehr die Dunkelreaktion sich verlangsamt.

Fig. 2 gibt einen solchen Belichtungsversuch wieder. Die Zunahmen der Geschwindigkeit im Augenblick des Einschaltens der Belichtung sind unver-

kennbar; aber sie sind viel zu klein, um eine quantitative Verfolgung aussichtsreich erscheinen zu lassen.

Da auch bei diesen Versuchen eine irgend nennenswerte Verunreinigung der Gase ausgeschlossen ist, muß auch am Platin Kettenabbruch durch eine prompte Bindung der auftreffenden Atome angenommen werden, bei der bekannten „Verwandtschaft“ von Wasserstoff zum Platin durchaus plausibel.

So passen auch diese Versuche wie die im Magnesiumgefäß ausgeführten vollkommen in das Bild, das wir auf Grund der früher mitgeteilten Beobachtungen von der Reaktion entworfen hatten. Sie verläuft analog der Bildung von Chlor- und Bromwasserstoff über die Atome, aber sie ist bei allem so unregelmäßig und auch durch Belichten so wenig zu beschleunigen, daß saubere quantitative Belege für diese Deutung nicht gebracht werden können.

2. Die Lichtabsorption des Fluors

Im Anschluß an die vorstehenden Versuche haben wir uns bemüht, Messungen der Absorption des Fluors im Sichtbaren und im Ultraviolett auszuführen. Solche im Ultraviolett sind ja schon von v. WARTENBERG mitgeteilt worden, da indessen dazu Gefäße von Glas und Quarzglas benutzt worden waren, mit denen Fluor nun einmal ziemlich lebhaft reagiert, so schien es wünschenswert, die Versuche in Metallgefäßen mit Flußspatfenstern zu wiederholen. Außerdem erschien es denkbar, wenn auch nicht gerade aussichtsvoll, durch Ausdehnung der Messungen gegen längere Wellen in ein Bandengebiet zu gelangen und womöglich die für die Dissoziationswärme maßgebende Konvergenzstelle zu bestimmen.

Für diese letzten Versuche wurden zwei Kupferrohre von $5 + 4$ mm Länge benutzt, die das Licht, zwischen beiden zurückgeleitet, der ganzen Länge nach durchstrich. Das Ergebnis war negativ, es war bis 4000 \AA bei einem Fluordruck von bis 140 mm keine Absorption vorhanden, die mit Sicherheit bestimmt werden konnte, und an eine Beobachtung von Banden war gar nicht zu denken.

Für die Messungen im Ultraviolett genügte ein Rohr von 100 cm Länge bei Fluordrucken von 10—50 mm. Die Fluoritfenster waren mit Gummidichtungen aufgepreßt, doch so, daß der Gummi gegen das Fluor so weit als möglich durch eine kupferne Manschette geschützt war. Vor den Fenstern war ein mit Quarzplatte verschlossener Vorraum angeordnet, der luftleer gehalten wurde, um unter allen

Umständen zu vermeiden, daß Fluor in den Raum der Spektralapparate gelangte.

Das Rohr war mit Platinventilen versehen, durch die es im Laboratoriumsraum einerseits leer gepumpt und andererseits mit Fluor aus der Leitung des Elektrolyseurs gefüllt werden konnte, der ständig in Betrieb war. Die Reinheit des Fluors der Leitung wurde nach der Analysenmethode kontrolliert, die wir in der früheren Arbeit angegeben haben. Sein Druck wurde an einem mit Schwefelsäure übersichteten Quecksilbermanometer gemessen, gegen das das Ventil stets nur für ganz kurze Zeit geöffnet wurde.

Die Ausführung der Absorptionsmessungen war die übliche. Das Licht der Lichtquelle wurde durch eine Sammellinse annähernd parallel gemacht, durchsetzte das Absorptionsrohr und wurde dann durch eine weitere Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. In den Strahlengang konnte ein rotierender Sektor gestellt werden, der den Lichtstrom meßbar zu schwächen erlaubte.

Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe nach BAY-STEINER¹⁾ oder eine Quecksilberlampe. Die letztere konnte deshalb Anwendung finden, weil sich in der kontinuierlichen Absorption keinerlei Struktur zeigte. Verwendet wurde ein STEINHEIL-Quarzspektrograph, der eine Dispersion von 9 Å.-E./mm bei 2500 Å.-E. lieferte, und ein HILGER-Quarzspektrograph von ähnlicher Dispersion. Als Platten wurden im allgemeinen Agfa-Isochromplatten benutzt neben der Opta-Lumière.

Zur quantitativen Bestimmung des Absorptionsverlaufes wurde eine photographisch-photometrische Methode angewandt. Auf ein und derselben photographischen Platte wurden Aufnahmen bei verschiedenen Fluordrucken gemacht. Dann wurden bei leergepumptem Absorptionsrohr Schwärzungsmarken mit dem rotierenden Sektor auf die Platte gedruckt. Alle Aufnahmen hatten eine gleichlange Belichtung. Die Feststellung von J_0/J erfolgte auf Grund von Photometrierungen, die in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt wurden. Bei den Aufnahmen, die mit einem kontinuierlichen Emissionsspektrum als Lichtquelle hergestellt wurden, wurden die Wellenlängen durch nebengedruckte Quecksilberlinien geeicht.

Die Ergebnisse der Messungen gibt die Fig. 3 wieder. Der Absorptionskoeffizient α ist unter Annahme der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes berechnet

¹⁾ Z. BAY u. W. STEINER, Z. phys. Chem. B, 1 (1929), 239.

$$\alpha = \frac{\log J_0/J}{p \cdot l},$$

wobei p in Atmosphären, l in Zentimeter gerechnet und der Logarithmus der BRIGG'sche ist. Daß diese Voraussetzung erfüllt ist, zeigen einige Messungen, die mit verschiedenen Fluordrucken in einem für die Genauigkeit der Photometrierung günstigen Gebiet ausgeführt worden sind. Tabelle 1 gibt sie wieder.

Tabelle 1

λ in Å	mm Hg	α	λ in Å	mm Hg	α
2378	19,7	0,107	2330	19,7	0,093
2378	41,8	0,106	2330	41,8	0,088
			2330	50,1	0,092

Fig. 3 gibt die Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Ein sehr scharfes Maximum liegt bei 2820 Å. Seine Lage stimmt leidlich mit den Beobachtungen von v. WARTENBERG überein, der 2900 Å dafür fand. Auch die Absolutwerte des

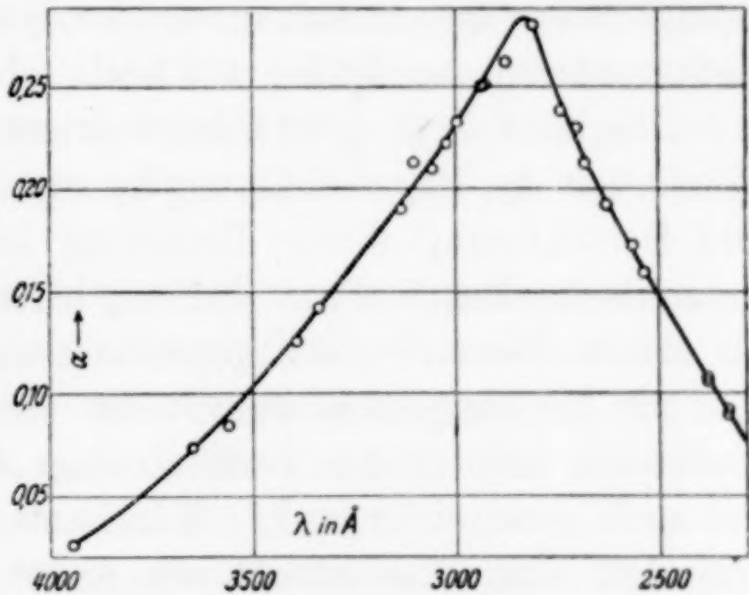


Fig. 3. Absorptionskoeffizienten von F_2

Absorptionskoeffizienten stimmen ganz wohl zu denen dieses Autors, wenn auch unsere Kurve im ganzen steiler ist als die seinige. Zum Vergleich müssen v. WARTENBERG's Zahlen mit $0,4343 \cdot 4 \cdot \pi/\lambda$ multipliziert werden. Der Vergleich liefert dann:

Tabelle 2

$\lambda =$	2400	2600	2800	2900	3000	3200	3400
v. WARTENBERG	0,132	0,199	0,224	0,222	0,209	0,160	0,091
Diese Arbeit	0,112	0,184	0,275	0,262	0,232	0,175	0,116

Die Voraussetzung für diesen Vergleich ist natürlich, daß das LAMBERT-BEER'sche Gesetz bis zum Druck einer Atmosphäre gilt. Es ist müßig zu erwägen, ob die mäßigen Abweichungen auf nicht exakte Gültigkeit dieses Gesetzes zurückzuführen sind oder auf andere Umstände — etwa auf eine besonders lebhafte Reaktion der im Gebiet starker Absorption reichlich entstandenen Fluoratome mit

der Glaswand und eine dadurch bedingte merkliche Verdünnung des Fluors mit Sauerstoff und Siliciumfluorid in v. WARTENBERG's Messungen — beide Arbeiten können nicht den Anspruch machen, Präzisionsmessungen darzustellen.

Zum Schluß noch einige Worte über die Dissoziationswärme des Fluors. Bis 4100 Å, entsprechend 69 kcal haben GALE und MONK¹⁾ das Spektrum verfolgen können und keine Bandenstruktur gefunden. Aus der Lage des Absorptionsmaximums und den Unterschieden zwischen Absorptionsmaximum und Konvergenzstelle des Spektrums, die für die drei anderen Halogene bekannt ist, extrapoliert v. WARTENBERG diesen Unterschied für Fluor und schließt so aus dem von ihm ermittelten Absorptionsmaximum auf Konvergenz bei 4470 ± 50 Å, und eine dementsprechende Zerfallswärme von $63,8 \pm 0,6$ kcal, oder korrigiert für die Anregungsenergie des einen Atoms auf eine Dissoziationswärme von $63,3 \pm 0,6$ kcal.

Die Zahl liegt merklich niedriger, als eine Extrapolation der Werte von J_2 , Br_2 und Cl_2 ergibt und erscheint dadurch bedenklich. Die Berechtigung dieser Rechnung ist aber auch unsicher. Eine theoretische Begründung dafür gibt es nicht, und daß das Fluor als erstes Glied der Halogenreihe so ganz in seinen Eigenschaften sich an die übrigen anschließt, ist ziemlich unwahrscheinlich, denn die ersten Glieder der Vertikalreihen des periodischen Systems tun das auch sonst nicht exakt. Man kann nun aber zweifellos mit vielen Gründen den Wasserstoff als erstes Glied der Reihe über die Halogene stellen und nun versuchen, wohin man für die Dissoziationswärme des Fluors gelangt, wenn man vom Jod bis zum Wasserstoff eine stetige Kurve zieht. Sie ist in Fig. 4 gegeben und

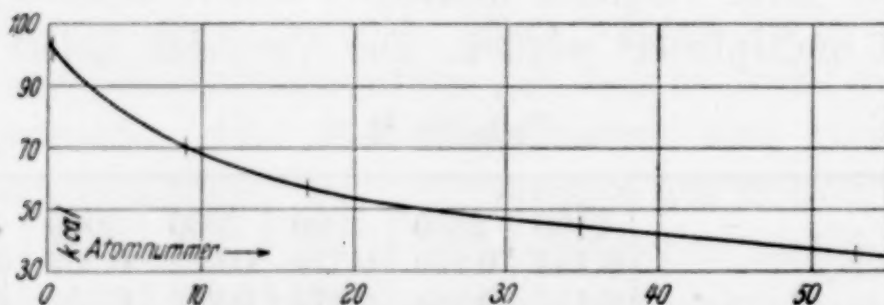


Fig. 4. Dissoziationswärmen der Halogene und des Wasserstoffs

führt auf eine Zahl von etwa 70 ± 1 kcal. Diese ist zweifellos noch verträglich mit den Beobachtungen von GALE und MONK, und nach der Ableitung unzweifelhaft ebenso sicher wie die wesentlich niedrigere Zahl v. WARTENBERG's.

¹⁾ H. G. GALE u. G. S. MONK, Physic. Rev. **29** (1927), 211.

Zusammenfassung

1. Fluor und Wasserstoff reagieren in einem Gefäß von Magnesium bei Drucken von um 100 mm Quecksilber auch bei Zimmertemperatur praktisch gar nicht.

Ultraviolette Belichtung ergibt auch keine erkennbare Reaktion, auch nicht nach Zusatz von etwas Chlor. Wird das Fluor ganz durch Chlor ersetzt, so reagiert das Chlorknallgas, aber sehr langsam, etwa 60mal langsamer als in einem Quarzglasgefäß unter sonst gleichen Bedingungen.

Im Platingefäß findet bei -80° sehr langsame Umsetzung statt; die beim Magnesiumgefäß angewandte Belichtung bringt auch hier keine Beschleunigung des Umsatzes, eine erheblich verstärkte eine erkennbare, aber immer noch sehr schwache.

Alle diese Beobachtungen passen in die früher gegebene Deutung, daß die Reaktion analog wie die von Chlor und Brom über die Atome verläuft, daß die Ketten aber außerordentlich leicht abgebrochen werden, und zwar, wie jetzt gesagt werden kann, an den Gefäßwänden.

2. Das Absorptionsspektrum des Fluors im Ultraviolett wurde erneut aufgenommen, nach einem vergeblichen Versuch, es bis zur Konvergenzstelle zu verfolgen. Die Messungen stimmen mit den älteren von v. WARTENBERG ganz wohl überein. Für die Dissoziationswärme des Fluors aber wird auf einem anderen Wege ein Wert von etwa 70 kcal abgeleitet, gegenüber 63 kcal von v. WARTENBERG.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1936.

Die Grundformen ternärer Zustandsdiagramme mit den Komponenten: Eisen, Kohlenstoff und einem beliebigen dritten Element

Von HANS EGGERS

Mit 18 Figuren im Text

Für eine große Anzahl technisch wichtiger und insbesondere sogar einfach legierter Stähle sind die Zustandsdiagramme gar nicht oder mit nicht ausreichender Sicherheit bekannt, so daß nach wie vor die Berechtigung der Forderung nach zuverlässiger Erforschung von derartigen Gleichgewichtsdiagrammen nicht zu leugnen ist. Die experimentelle Bestimmung der Zustandsdiagramme dürfte aber nicht unwesentlich gefördert werden durch eine voraufgehende Überlegung, wieweit die gegebenen Randsysteme den Aufbau des Dreistoffsystems bestimmen. In der vorliegenden Arbeit soll daher über die möglichen Voraussagen an Dreistoffsystemen einfach legierter Stähle berichtet werden.

Vor wenigen Jahren haben bereits W. KÖSTER und W. TONN¹⁾ eine Ordnung ternärer Eisenlegierungen vorgenommen, wobei sie ihr Augenmerk in erster Linie auf die jeweilige Gestaltung des heterogenen Raumes mit α - und γ -Mischkristallen gerichtet haben. Mit bezug auf die Gestaltungsmöglichkeiten der Umwandlungsgleichgewichte ganz allgemein ist das keineswegs erschöpfend, sondern für eine umfassende und nützliche Vorstellung von der Möglichkeit des Reaktionsablaufes in ternären Systemen ist es nötig, die Gesamtheit aller Zustandsräume zu betrachten, wie sie sich weitgehend zwangsläufig aus den Randsystemen ergeben. Nun genügt allerdings für solche Systeme, die Kohlenstoff enthalten, eine Darstellung der Eisenecke, d. h. des Komplexes aller derjenigen Räume, die überhaupt ferritische und austenitische Kristalle auch im Gemenge mit anderen Kristallarten enthalten, denn nur dieser Konzentrationsbereich hat praktische Bedeutung.

¹⁾ W. KÖSTER u. W. TONN, Arch. Eisenhüttenwes. 7 (1933/1934), 193/200.

Infolge der Forderung nach Wiedergabe einer Vielheit von Zustandsräumen ist die von KÖSTER und TONN gewählte Darstellung von kombinierten Gips-Drahtmodellen unzweckmäßig. Es wurde daher eine rein perspektivische Raumzeichnung bevorzugt, die jede Begrenzungsfläche und damit den Raum als solchen erkennen läßt, mithin als wesentlich vorteilhafter zu bezeichnen ist. Außerdem ist es sehr schwierig, eine wirklich anschauliche Vorstellung von etwas komplizierteren Räumen, wie z. B. dem gestrichelt umrandeten $\alpha + \gamma$ -Raum in Fig. 6 durch photographische Wiedergabe eines Gipsmodelles zu vermitteln. — In allen Zeichnungen ist der Raum mit nur γ -Kristallen wegen seiner überragenden Bedeutung durch breite Umrandung hervorgehoben. Besonders leicht sind ferner die Dreiphasenräume zu erkennen, die sich als dreiseitige Prismen meistens von Vierphasenebene zu Vierphasenebene erstrecken, oftmals auch mit einer sich stetig zur dreieckigen Grundfläche erweiternden Kante beginnen, welche identisch ist mit einer peritektischen oder eutektischen Linie in einem der Randsysteme, und in einigen wenigen Fällen mit einer solchen Kante beginnen und aufhören. Zwischen den Ein- und Dreiphasenräumen liegen die bisweilen nur sehr schmalen Zweiphasenräume. Sie zu erkennen bereitet namentlich dann keine besonderen Schwierigkeiten mehr, wenn man sich vorher über die angrenzenden Ein- und Dreiphasenräume eine sichere Vorstellung verschafft hat.

Um bei der Durchführung der angestrebten Systematik nicht ins Uferlose zu geraten, war es nötig, einige allgemeine Voraussetzungen zu machen. Diese sind:

1. Jeder Dreiphasenraum soll im Diagramm nur einen Beständigkeitsbereich haben.
2. Das Zusatzelement Ze soll höchstens ein Karbid bilden, das mit der γ -Phase reagiert.
3. Im Innern des Zustandsdiagrammes sollen keine neuen Verbindungen entstehen. Alle vorkommenden Phasen müssen bereits in den Randsystemen auftreten.
4. Zwischen dem Zusatzelement bzw. zwischen dem Ze-Karbid und dem Zementit soll ein quasi-binärer Schnitt bestehen.

Wird durch diese Annahmen der Anspruch auf Totalität in der Erfassung aller theoretisch möglichen Zustandsdiagramme aufgegeben, so ist andererseits hervorzuheben, daß diese Einschränkungen keineswegs von so bedrohlicher Bedeutung für die Vollständigkeit sind, wie es zunächst den Anschein haben mag.

Bekanntlich weisen die binären Zustandsdiagramme des Eisens mit solchen Elementen, die mit dem Eisen offene oder erweiterte γ -Felder bilden, zwei getrennte $\alpha + \gamma$ -Zustandsgebiete auf. Man könnte nun vermuten, daß auch in Dreistoffsystemen des Eisens Gemenge ein und derselben drei Phasen verschiedene, voneinander getrennte Beständigkeitsgebiete haben. Mehrmaliges Auftreten gleicher Dreiphasenräume ist jedoch weder an bisher untersuchten Dreistoffsystemen beobachtet worden, noch hat es aus phasentheoretischen Gründen überhaupt Wahrscheinlichkeit für sich. — In keinem System waren bislang Umsetzungen des Austenits mit mehr als einem Karbid sicherzustellen. Doch unabhängig davon ist es abzulehnen, solche Systeme, in denen die γ -Phase mit zwei verschiedenen Karbiden reagiert, in diese Zusammenstellung einzubegreifen, weil dadurch eine Fülle von Möglichkeiten entstände, die in gar keinem Verhältnis steht zu der geringen oder überhaupt nicht vorhandenen Zahl praktischer Beispiele dafür. Trotzdem hat der Verfasser einmal alle Möglichkeiten räumlicher Zuordnung auch bei sechs festen Phasen (entsprechend zwei Ze-Karbiden) zeichnerisch abgeleitet und gefunden, daß sich hier die Gesetzmäßigkeiten über die Natur und Aufeinanderfolge der Vierphasenebenen in besonders interessanter und bezeichnender Weise ergeben. Der geringe praktische Wert verbietet es jedoch, näher darauf einzugehen. Was das Erscheinen neuer, nicht in den Randsystemen vorkommender Phasen betrifft, so läßt sich wiederum im Hinblick auf untersuchte Systeme sagen, daß Neubildungen selten sind (vielleicht im System Fe-W-C). In den meisten Fällen, wo „ternäre“ Verbindungen auftreten, handelt es sich um Verbindungen eines Zweistoffsystems, die eine mehr oder weniger große Löslichkeit für einen dritten Bestandteil haben, oder um Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach auf dem pseudobinären Schnitt $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Ze}_x\text{C}_y$ liegen. — Da in allen erforschten Zustandsdiagrammen ein quasibinärer Schnitt zwischen Fe_3C und Ze bzw. Ze_xC_y auftritt, ist es berechtigt, ganz allgemein einen derartigen Schnitt anzunehmen. In Ausnahmefällen tritt Graphit an die Stelle von Zementit. Das ändert aber nichts an der allgemeinen räumlichen Zuordnung.

In der folgenden Betrachtung der Zustandsdiagramme einfach legierter Kohlenstoffstähle ist immer das eine Randsystem das Eisen-Kohlenstoff-System. Das Randsystem Fe-Ze kann nur vier grundsätzlich verschiedene Formen annehmen¹⁾, je nach der Ge-

¹⁾ Vgl. F. WEVER, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, 13 (1931), 183—186; Arch. Eisenhüttenwes. 2 (1928/29), 739/48.

stalt des γ -Feldes und der Affinität der Ze-Kristalle zum Ferrit. Hierauf läßt sich eine Einteilung der ternären Zustandsdiagramme vom Typus Fe-Ze-C begründen, so daß im ganzen 4 Gruppen zu unterscheiden sind, nämlich:

1. Gruppe: Ternäre Zustandsdiagramme mit offenem γ -Feld im Randsystem Fe-Ze.
2. Gruppe: Ternäre Zustandsdiagramme mit geschlossenem γ -Feld im Randsystem Fe-Ze und völliger Mischbarkeit der Ze- und α -Phase.
3. Gruppe: Ternäre Zustandsdiagramme mit geschlossenem γ -Feld im Randsystem Fe-Ze und Mischungslücke zwischen α - und Ze-Phase.
4. Gruppe: Ternäre Zustandsdiagramme mit erweitertem oder verengertem γ -Feld im Randsystem Fe-Ze.

Je nach der Eigenschaft des Zusatzelementes, ein Karbid zu bilden oder nicht, ergeben sich wesentlich verschiedene Raumzuordnungen und Reaktionsfolgen, die nunmehr an Hand der in Fig. 1—18 gezeichneten Diagramme im einzelnen besprochen werden sollen. Diese Diagramme sind Raummodelle, geben also nur die möglichen Grundformen wieder. Es ist bewußt darauf verzichtet, bereits untersuchte Dreistoffsysteme in die Systematik einzugliedern. Dies soll erst in einer späteren Arbeit geschehen.

1. Gruppe: In Fig. 1 ist angenommen, daß das Zusatzelement Ze kein Karbid bildet, und der Zementit in ihm beschränkt löslich ist. Es treten dann im ganzen drei Dreiphasenräume auf, aber keine für Dreistoffsysteme sonst so kennzeichnenden Vierphasengleichgewichte. Die durch ihre Phasen charakterisierten Dreiphasenräume sind $\alpha + \gamma + S$, $\gamma + Fe_3C + S$ und $\alpha + \gamma + Fe_3C$. Die beiden erstgenannten Dreiphasenräume haben die Form eines dreiseitigen Prismas, das jeweils mit einer Kante beginnt und endet. Diese Kanten sind die peritektischen bzw. eutektischen Linien der Zweistoffsysteme. Der Dreiphasenraum mit $\alpha + \gamma + Fe_3C$ beginnt ebenfalls mit einer Kante, die mit der Perlitlinie identisch ist, schließt aber mit einer Dreiecksfläche in der Konzentrationsebene bei Zimmer-temperatur ab. — Besonders auffällig ist die erhebliche Ausdehnung des γ -Raumes, die allen Diagrammen dieser Gruppe eigen ist. Er reicht vom Gebiet $\gamma + S$ bis Raumtemperatur herab und bei höheren Temperaturen (oberhalb des A_3 -Punktes) über die ganze Breite des Fe-Ze-Diagrammes. Außer den Begrenzungsflächen in der Grund-

fläche und in den drei binären Systemen hat der ternäre γ -Raum zwei Begrenzungsflächen gegen den Raum mit $\gamma + S$ und $\gamma + Fe_3C$. Für Zustandsdiagramme dieser und der 4. Gruppe ist weiterhin die in der Zeichnung regenschirmartig erscheinende Raumgruppe kennzeichnend, die ihre Entstehung der A_4 -Umwandlung des Eisens verdankt. Zu ihr gehört unter anderen der Dreiphasenraum $\alpha + \gamma + S$, dessen seltsame Form bereits oben erläutert wurde.

Es wäre ferner denkbar, daß zwischen Ze und Fe_3C keine Mischungslücke besteht, sondern die Phasen im festen Zustande

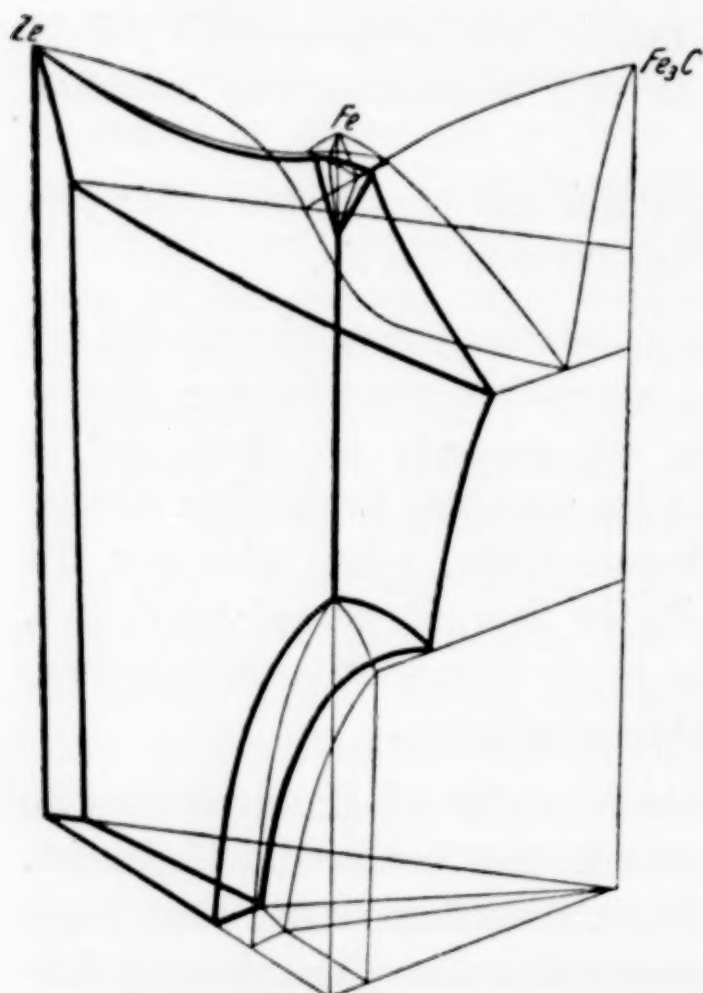


Fig. 1. Raummodell des Zustandsdiagramms Fe-Ze-C ohne Ze-Karbid, mit offenem γ -Feld im System Fe-Ze

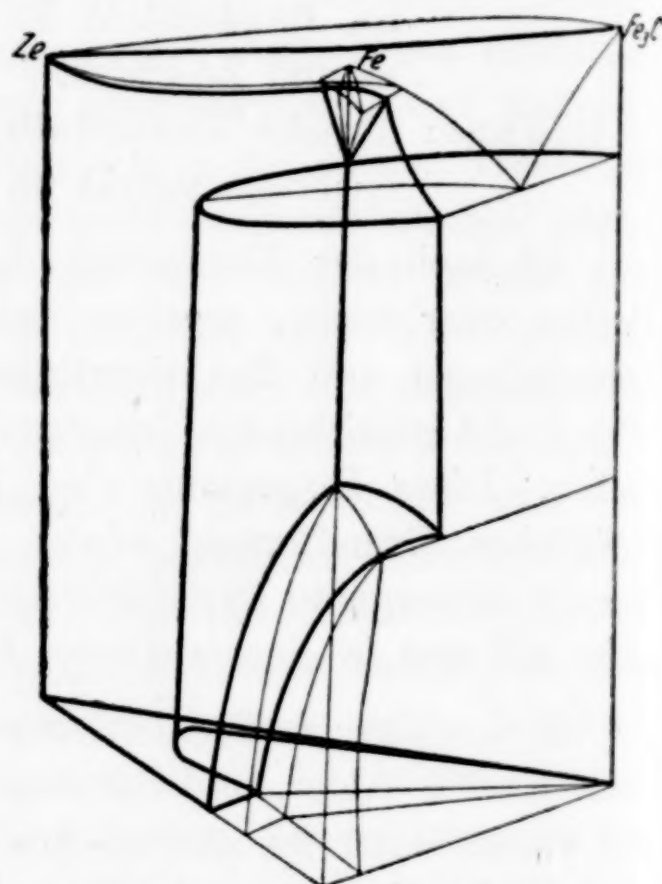


Fig. 2. Raummodell des Zustandsdiagramms Fe-Ze-C ohne Ze-Karbid, mit offenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit lückenloser Mischkristallreihe Ze- Fe_3C

unbegrenzt mischbar sind. Dann würde das soeben besprochene Zustandsdiagramm etwa durch Fig. 2 wiedergegeben. Die Annahme völliger Mischbarkeit im festen Zustande zwischen Ze und Karbiden oder Karbiden unter sich besitzt aber ganz allgemein wenig praktische Wahrscheinlichkeit, so daß in der vorliegenden Arbeit mit gutem Recht eine Beschränkung auf die Darstellung von Zustandsdiagrammen mit eutektischer Kristallisation in den Randsystemen Ze-C oder C- Fe_3C bzw. Ze- Fe_3C vorgenommen werden durfte, ohne den ernsthaften Mangel der Lückenhaftigkeit in Kauf nehmen zu müssen, und nur in wenigen Beispielen ist die räumliche Zuordnung unter der Annahme völliger Mischbarkeit im festen Zustande auch bei den

üblicherweise eutektisch oder peritektisch erstarrenden Zweistoffsystemen gezeigt (vgl. S. 43 und Fig. 8).

Abgesehen davon, daß in Fig. 2 der γ -Raum infolge der Identität der $(\text{Fe}_3\text{Ze}_3)\text{C}$ -Kristalle mit den γ -Kristallen längs der kritischen Kante ein mehr sattelförmiges Aussehen erhält, bestehen keine Unterschiede in der Raumzahl und Zuordnung gegenüber den in Fig. 1 gezeigten Verhältnissen.

Nimmt man dagegen an, daß das Zusatzelement ein Karbid bildet, das sowohl mit Ze als auch mit Fe eutektisch kristallisiert, so tritt wenigstens ein Vierphasengleichgewicht auf, an dem außer diesem Karbid C Zementit Fe_3C , Schmelze S und Austenit γ beteiligt sind (Fig. 3). Dieses Vierphasengleichgewicht kann entweder eutektisch oder peritektisch sein. Wenn es eutektisch ist, erstrecken sich die drei Dreiphasenräume $\gamma + \text{S} + \text{Fe}_3\text{C}$, $\gamma + \text{C} + \text{S}$ und $\text{C} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{S}$ von der Vierphasenebene nach höheren Temperaturen, und nur der Raum mit γ , Fe_3C und C geht zu tieferen Temperaturen und zwar ist in Fig. 3 angenommen, daß er bis zur Grundfläche reicht. Liegt dagegen eine der eutektischen Geraden in den Zweistoffsystemen tiefer als die Vierphasenebene, so verläuft die Reaktion in der Ebene peritektisch. Schließlich braucht der Dreiphasenraum $\gamma + \text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$ nicht unbedingt bis Raumtemperatur beständig zu sein. Wenn z. B. im völlig erstarrten Zustand zwischen den Phasen α , γ , C, Fe_3C eine Reaktion stattfindet (Fig. 4), dehnt sich der Raum $\gamma + \text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$ nur zwischen der Fest-Flüssig-Ebene und der Vierphasenebene α , γ , C, Fe_3C aus. In die Grundfläche münden in

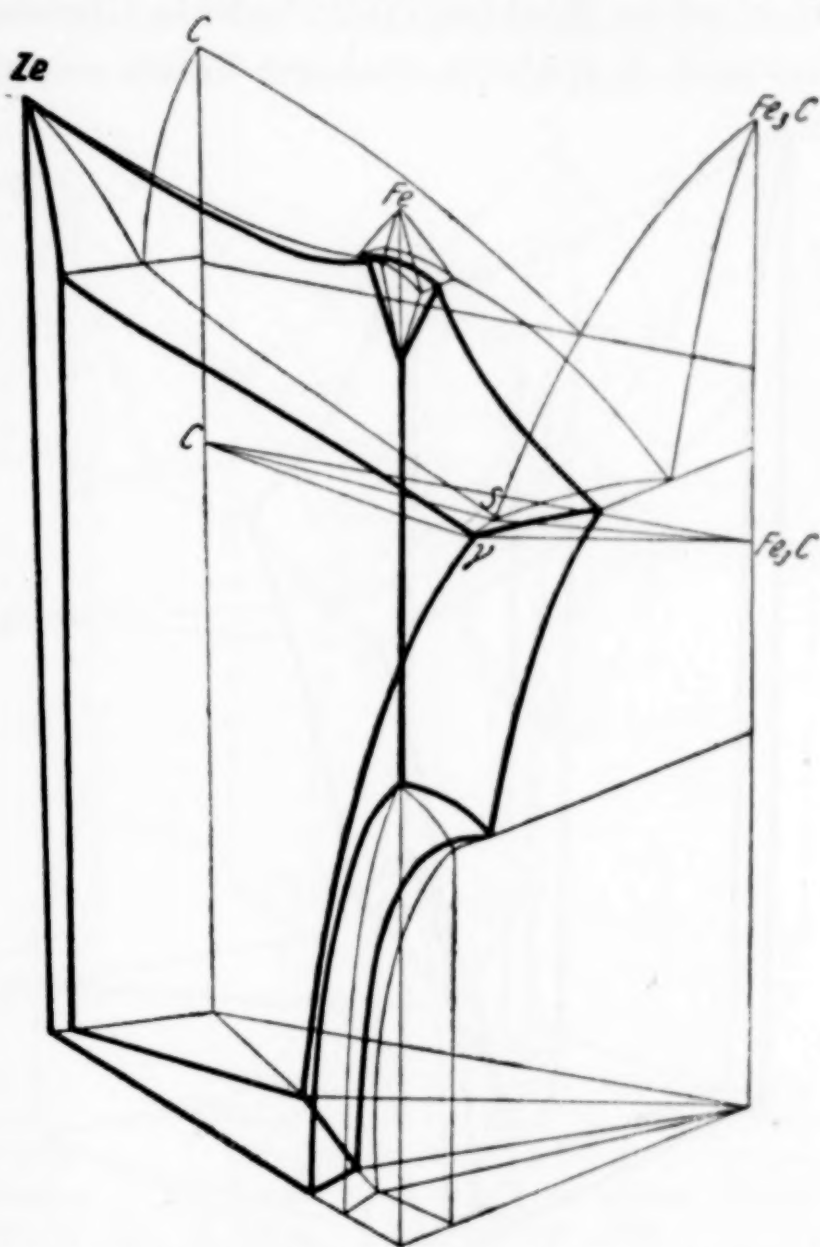


Fig. 3. Raummodell des Zustandsdiagramms Fe-Ze-C mit Ze-Karbid und mit offenem γ -Feld im System Fe-Ze

diesem Fall die beiden Dreiphasenräume $\alpha + C + Fe_3C$ und $\alpha + \gamma + C$ ein. Statt der in diesem Beispiel gewählten peritektoiden Umsetzung kann sich in der Vierphasenebene α, γ, C, Fe_3C auch eine eutektoidische Reaktion abspielen, dann liegt die Vierphasenebene bei höherer Temperatur als die Perlitlinie. An der Zuordnung der Dreiphasenräume $\alpha + \gamma + C, \gamma + C + Fe_3C$ und $\alpha + C + Fe_3C$ ändert dieser Wechsel im Reaktionsablauf nichts Grundsätzliches, daher ist hier — wie auch in späteren analogen Fällen — auf die zeichnerische Wieder-

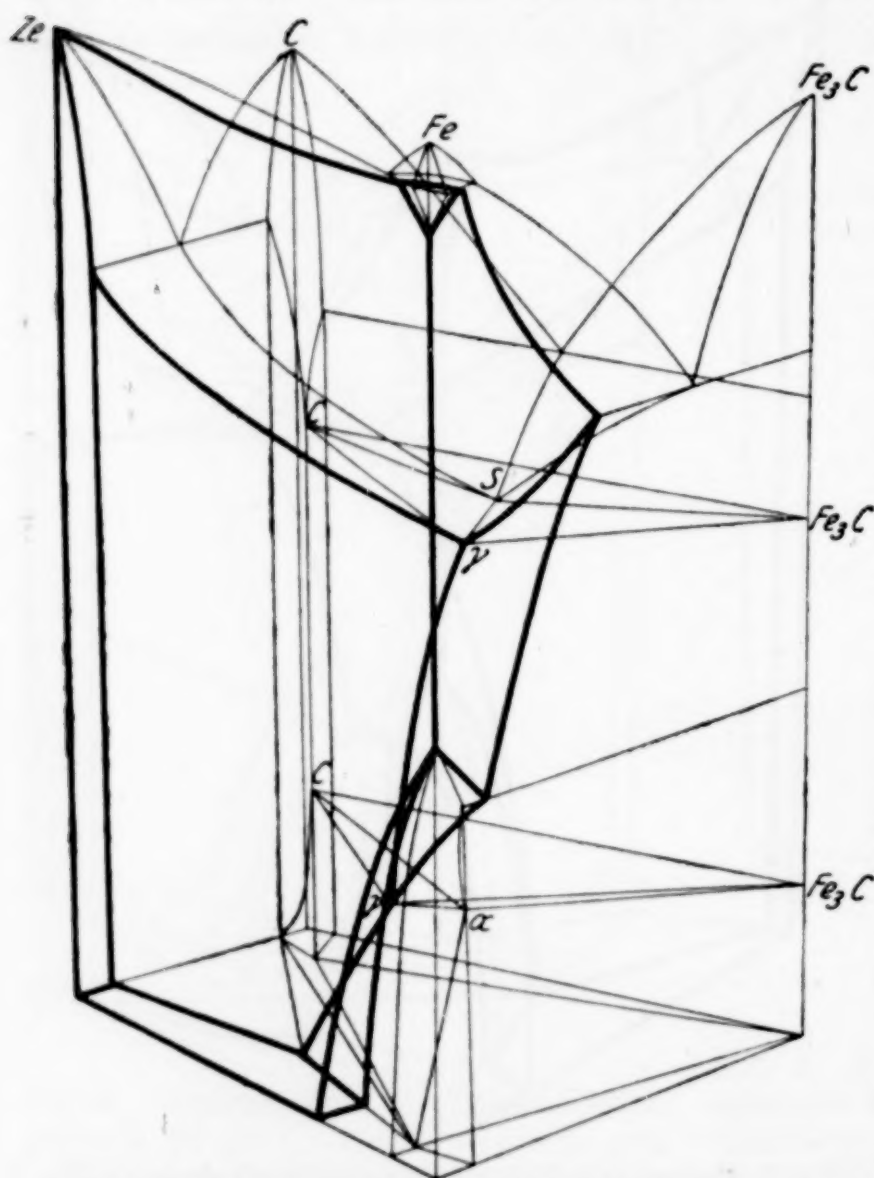


Fig. 4. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid und mit offenem γ -Feld im System Fe-Ze

gabe dieser Möglichkeit verzichtet. Allein der Raum $\alpha + \gamma + Fe_3C$ erstreckt sich von der Vierphasenebene statt nach höheren Temperaturen jetzt nach der tiefer gelegenen Perlitlinie. — Verglichen mit den in Fig. 1 und 2 beschriebenen Diagrammen ist der γ -Raum um eine Begrenzungsfläche, nämlich gegen das Gebiet $\gamma + C$ reicher geworden.

2. Gruppe: Die zweite Gruppe umfaßt alle diejenigen Dreistoffdiagramme, deren Randsystem Fe-Ze ein geschlossenes γ -Feld besitzt, und das sich außerdem durch unein-

geschränkte Mischbarkeit der Ze- und α -Kristalle auszeichnet. Ein geschlossenes γ -Feld bedingt eine völlig andere Form des ternären γ -Raumes. Er berührt nirgends mehr die Grundfläche des Raumdiagrammes und nimmt statt der langgestreckten Form die eines mehrfach angeschnittenen Ellipsoides an. In den einfachsten Fällen (Fig. 5 und 6) bildet Ze wiederum kein Karbid. Dadurch erhält der γ -Raum eine einfache Form. Außer den Begrenzungsflächen in den binären Systemen hat er nur noch drei Flächen,

nämlich gegen $\gamma + S$, $\alpha + \gamma$ und $\gamma + Fe_3C$. Im übrigen unterscheiden sich die beiden Diagramme (Fig. 5 und 6) recht wesentlich voneinander. Im Falle lückenloser Mischkristallbildung zwischen Ze und Fe_3C besteht das Raumdiagramm zum weitaus größten Teil aus Ferrit ($\alpha \equiv Fe_3C \equiv Ze$), und die Zustandsräume mit anderen Kristallarten ragen von der Fe- Fe_3C -Seite gewissermaßen geschwulstartig in den Gesamtraum hinein. Im ganzen Zustandsdiagramm (Fig. 5) ist nur ein Dreiphasenraum vorhanden. Er geht von der

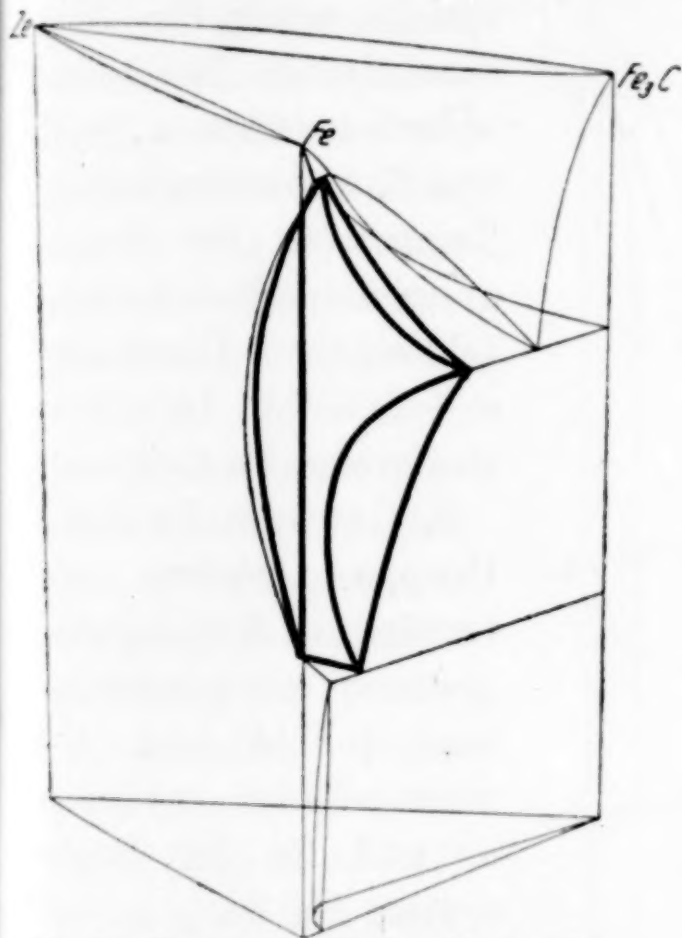


Fig. 5. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C ohne Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit lückenloser Mischkristallreihe α -Ze und Ze- Fe_3C

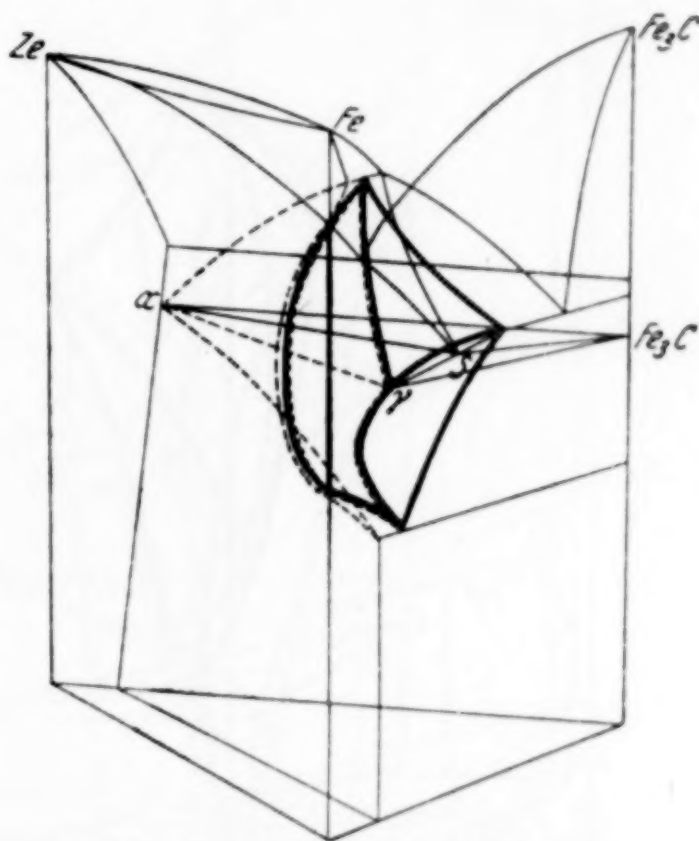


Fig. 6. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C ohne Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit lückenloser Mischkristallreihe α -Ze

peritektischen Linie HIB des Fe- Fe_3C -Diagrammes aus und endigt in der eutektischen Linie desselben Diagrammes. Seine Phasen sind α ($\equiv Fe_3C$), γ und S . Der Dreiphasenraum $\alpha + \gamma + Fe_3C$ ist zur A_1 -Linie verkümmert. Wenn dagegen Ze und Fe_3C ein Eutektikum bilden, tritt im Raumdiagramm ein Vierphasengleichgewicht mit α , γ , S , Fe_3C auf, und die Zahl der Dreiphasenräume erhöht sich auf vier. Sämtlichen Dreiphasenräumen ist gemeinsam, in einem Zweistoffsystem zu beginnen oder aufzuhören. Das Vierphasengleichgewicht kann sowohl peritektisch wie eutektisch sein.

Mit der Bildung eines Ze-Karbides verläuft die Erstarrung und Abkühlung bis auf Raumtemperatur von Legierungen der Eisenecke über

drei Vierphasengleichgewichte (Fig. 7). Diese sind: $C + \alpha \rightleftharpoons \gamma + S$; $S \rightleftharpoons C + Fe_3C + \gamma$ und $C + Fe_3C + \alpha \rightleftharpoons \gamma$. Gegenüber den gezeichneten Verhältnissen sind die Verschiedenheiten bezüglich des Charakters der Reaktionen und der Lage der Vierphasenebenen uneingeschränkt. Es können aber stets nur zwei Schmelzebenen und eine festphasige Ebene vorhanden sein, deren aller Phasen unveränderlich sind. Hinsichtlich

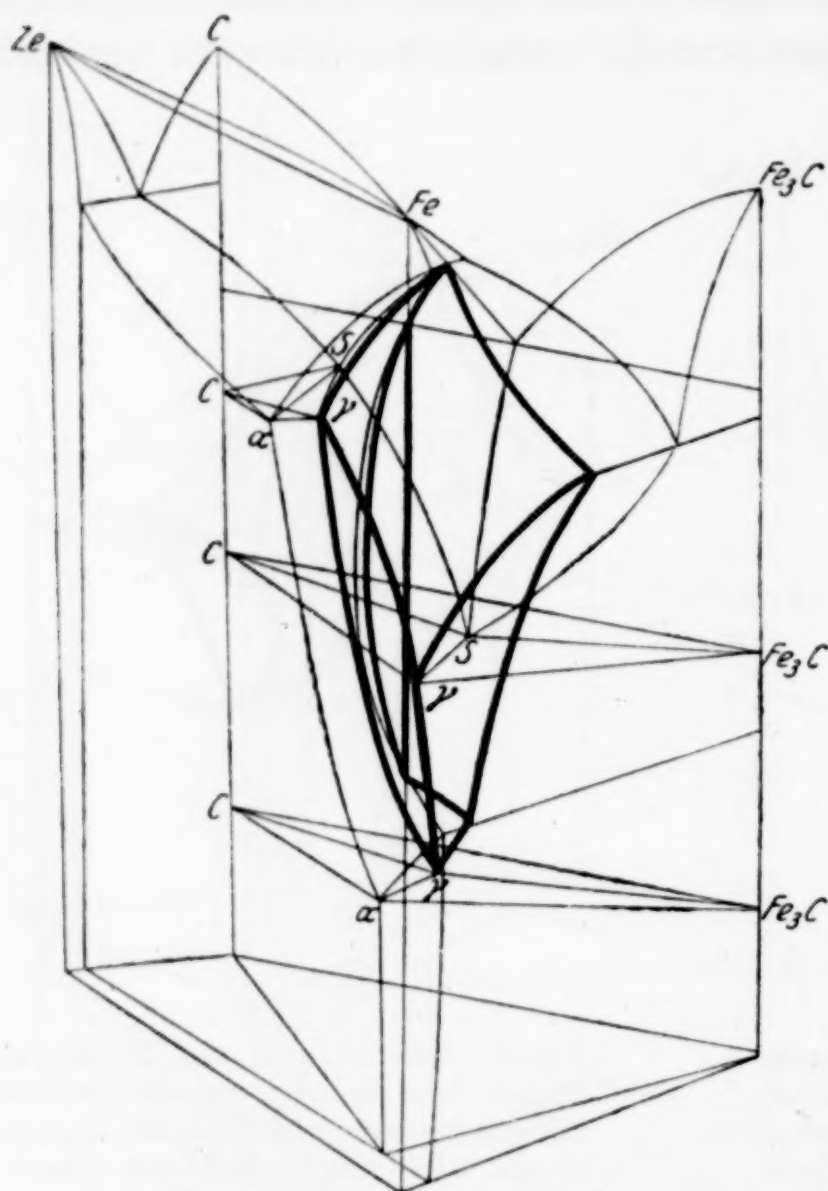


Fig. 7. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit lückenloser Mischkristallreihe α -Ze

Hinsichtlich wirklicher Verhältnisse spricht wenig für einen eutektischen Reaktionsablauf zwischen α , γ , C und S, weil er eine höhere Temperatur zur Bedingung hätte, als die der peritektischen Umsetzung $\alpha + S \rightleftharpoons \gamma$ im Zweistoffsystem Fe-C eigen ist.

3. Gruppe: Zu dieser Gruppe gehören die ternären Zustandsdiagramme mit geschlossenem γ -Feld und Mischungslücke zwischen α und Ze im Randsystem Fe-Ze.

In Fig. 8 ist ein Raummodell wiedergegeben, wie es sich bei völliger Mischbarkeit zwischen Ze und Fe_3C -Kristallen ergeben kann. Schon bei entsprechen-

den Diagrammen anderer Gruppen mit gleichfalls lückenloser Mischkristallreihe Ze- Fe_3C ist auf den ausschließlich theoretischen Wert dieser Zustandsdiagramme hingewiesen. An diesem Beispiel ist aber vor allem der geringe Einfluß der absoluten Mischbarkeit in dem Zweistoffsystem Ze_xC_y - Fe_3C auf den Gesamtaufbau des Diagramms beachtenswert, der darüber hinaus immer festzustellen ist, wenn die ursprünglich uneingeschränkt mischbaren Phasen sich bei so hohen Temperaturen bereits entmischen, daß sie mit der Schmelze

und einer vierten Phase noch ein nonvariantes Gleichgewicht bilden. Ein Vergleich der Fig. 8 mit dem nächstfolgenden Zustandsdiagramm, in welchem zwischen Ze und Fe_3C eine Mischungslücke besteht, bestätigt die weitgehende Übereinstimmung beider Diagramme. Besonders das letztere Zustandsdiagramm zeichnet sich außerdem durch eine große Ähnlichkeit mit dem in Fig. 7 wiedergegebenen Diagramm aus, und in der Tat gelten alle Aussagen über jenen Diagrammtyp sinngemäß in vollem Umfange auch hier, so daß eine eingehendere Beschreibung des in Fig. 9 dargestellten Diagrammes überflüssig erscheint.

Mit Vermehrung der Phasen um ein Ze-Karbid ist der Übergang vom völlig flüssigen in den gänzlich erstarrten Zustand stets von drei nonvarianten Gleichgewichtsreaktionen begleitet (Fig. 10 und 11). Ist an allen drei Reaktionen die γ -Phase beteiligt, sind also die nach vollendeter Erstarrung in einem isothermen Schnitt zutage tretenden Dreiphasendreiecke $\alpha, \gamma, \text{Ze}$; $\text{Ze}, \gamma, \text{C}$ und $\gamma, \text{C}, \text{Fe}_3\text{C}$, so beschränkt

sich die Zahl der Vierphasenebenen im festen Zustande auf zwei. Maßgebend für die Zusammensetzung und Reihenfolge dieser Ebenen ist, mit welchen der beiden Phasen Ze oder C das A_1 -Gleichgewicht des Eisen-Kohlenstoffsystemes reagiert. Wenn sich die Phasen α, γ und Fe_3C mit dem Zusatzelement Ze in der Ebene $\alpha, \gamma, \text{Ze}, \text{Fe}_3\text{C}$ bei konstanter Temperatur umsetzen, verlangt die Phasenlehre eine voraufgehende Umsetzung zwischen den Phasen $\gamma, \text{Ze}, \text{C}, \text{Fe}_3\text{C}$.

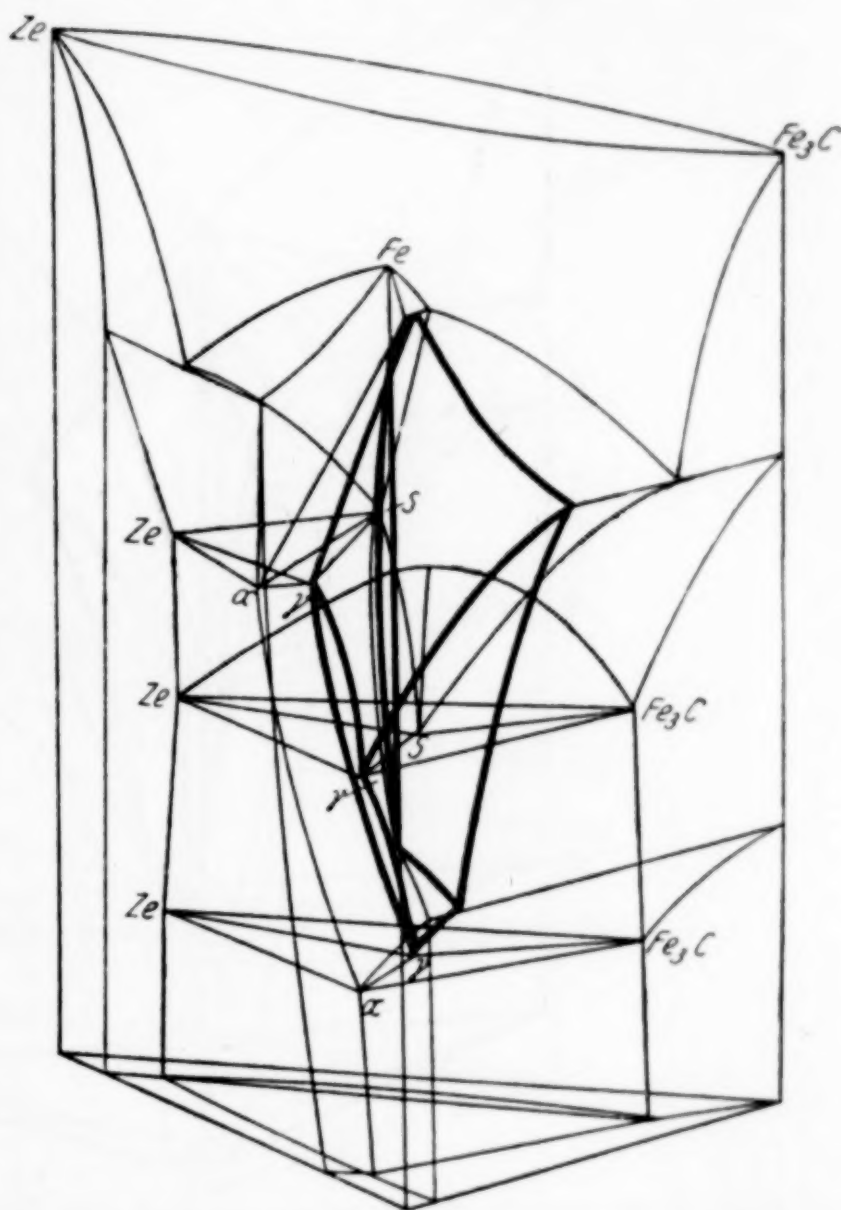


Fig. 8. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C ohne Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze mit lückenloser Mischkristallreihe Ze- Fe_3C und mit Mischungslücke α -Ze

Diese Reaktion kann nur peritektoid sein (Fig. 10). Bevorzugt dagegen das Perlit-Austenitgemenge, mit dem Karbid C in der Vierphasenebene α , γ , C, Fe_3C zu reagieren (Fig. 11), so muß bei höherer Temperatur eine peritektoidische Reaktion zwischen den Phasen α , γ , Ze und C stattgefunden haben. Über die Reaktionsart zwischen α , γ , Fe_3C mit einer der beiden anderen Phasen ist nichts Bestimmtes

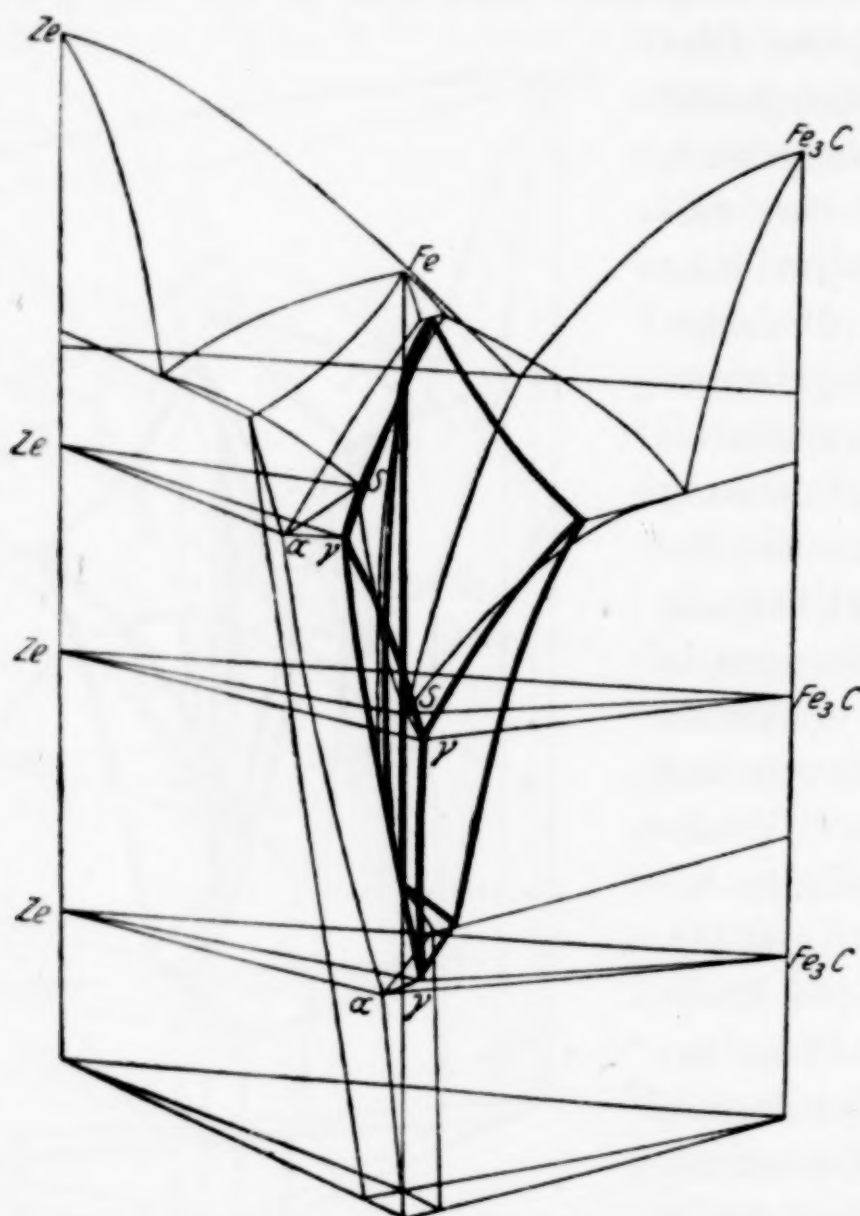


Fig. 9. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C ohne Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit Mischungslücke α -Ze

vorauszusagen, sie kann also sowohl eutektoid als auch peritektoid sein.

So einfach und übersichtlich die Umwandlungsvorgänge im festen Zustande sind, so vielseitig sind die Erstarrungsmöglichkeiten. In Tabelle 1 sind alle theoretisch möglichen Zuordnungen der Schmelzgleichgewichte zusammengestellt. Man erkennt daraus, daß selbst bei festgelegter gegenseitiger Temperaturlage der Gleichgewichte damit nur eines von den vorhandenen drei Gleichgewichten auch in

seinem Reaktionsmechanismus bestimmt ist. Wichtig bleibt, und es sei daher nochmals hervorgehoben, daß unabhängig von dem Verlaufe der Kristallisation am Ende immer dieselben Dreiphasenräume: $\alpha + \gamma + \text{Ze}$, $\gamma + \text{Ze} + \text{C}$ und $\gamma + \text{C} + \text{Fe}_3\text{C}$ vorhanden sind.

Die Phasen des peritektischen und eutektischen Gleichgewichts im Zweistoffsystem Eisen-Zementit (α , γ , S und γ , Fe_3C , S) müssen

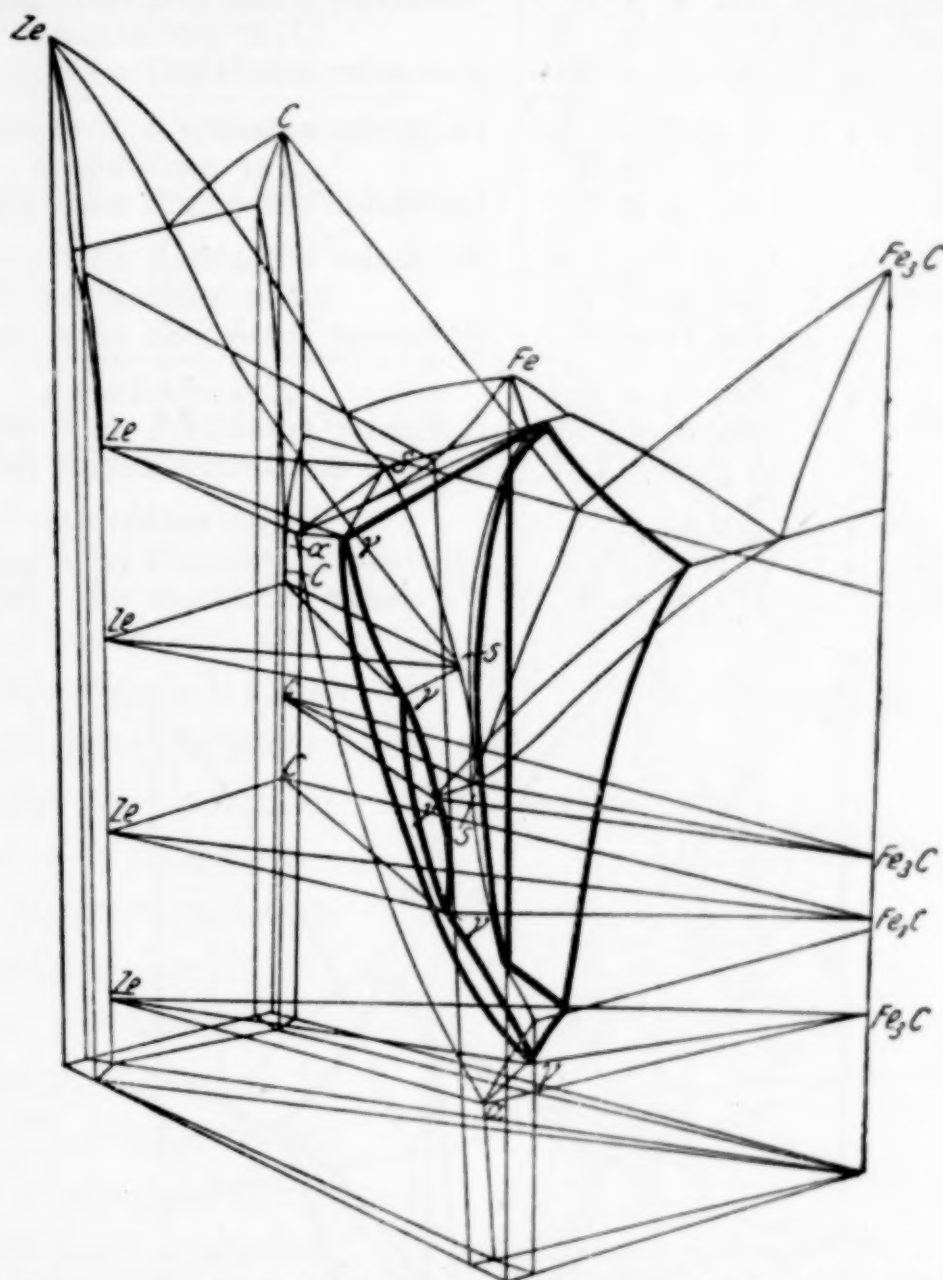


Fig. 10. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit Mischungslücke α -Ze

im ternären Diagramm mit einer weiteren Phase zu einer Vierphasenebene zusammentreten, d. h. es ist unumgänglich, daß α und Fe_3C mit $\gamma + \text{S}$ sich irgendwie nonvariant umsetzen. Dagegen brauchen Ze und C nicht unbedingt mit $\gamma + \text{S}$ zu reagieren. Unter der Annahme, daß Ze und C sich auch im völlig erstarrten Zustande nicht mehr mit dem Austenit umsetzen, würde man zu Raumverhältnissen in bezug auf die Eisenecke gelangen, die sich um nichts von denen in Fig. 7 und 9 unterscheiden. Aber Zustandsdiagramme mit solchen Phasen, die sich nicht mit den γ -Kristallen irgendwann umsetzen,

Tabelle 1

Temperaturlage	Teilnehmende Phasen	Reaktionscharakter
Obere Ebene . . .	Ze, α , γ , S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Mittlere Ebene . .	Ze, C, γ , S	Nur peritektisch
Untere Ebene . .	C, γ , Fe ₃ C, S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Obere Ebene . . .	Ze, α , γ , S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Mittlere Ebene . .	C, γ , Fe ₃ C, S	Nur peritektisch
Untere Ebene . .	Ze, C, γ , S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Obere Ebene . . .	C, γ , Fe ₃ C, S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Mittlere Ebene . .	Ze, C, γ , S	Nur peritektisch
Untere Ebene . .	Ze, α , γ , S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Obere Ebene . . .	C, γ , Fe ₃ C, S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Mittlere Ebene . .	Ze, α , S, γ	Nur peritektisch
Untere Ebene . .	Ze, C, γ , S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Obere Ebene . . .	Ze, C, γ , S	Nur eutektisch
Mittlere Ebene . .	Ze, α , γ , S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Untere Ebene . .	C, γ , Fe ₃ C, S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Obere Ebene . . .	Ze, C, γ , S	Nur eutektisch
Mittlere Ebene . .	C, γ , Fe ₃ C, S	Entweder eutektisch oder peritektisch
Untere Ebene . .	Ze, α , γ , S	Entweder eutektisch oder peritektisch

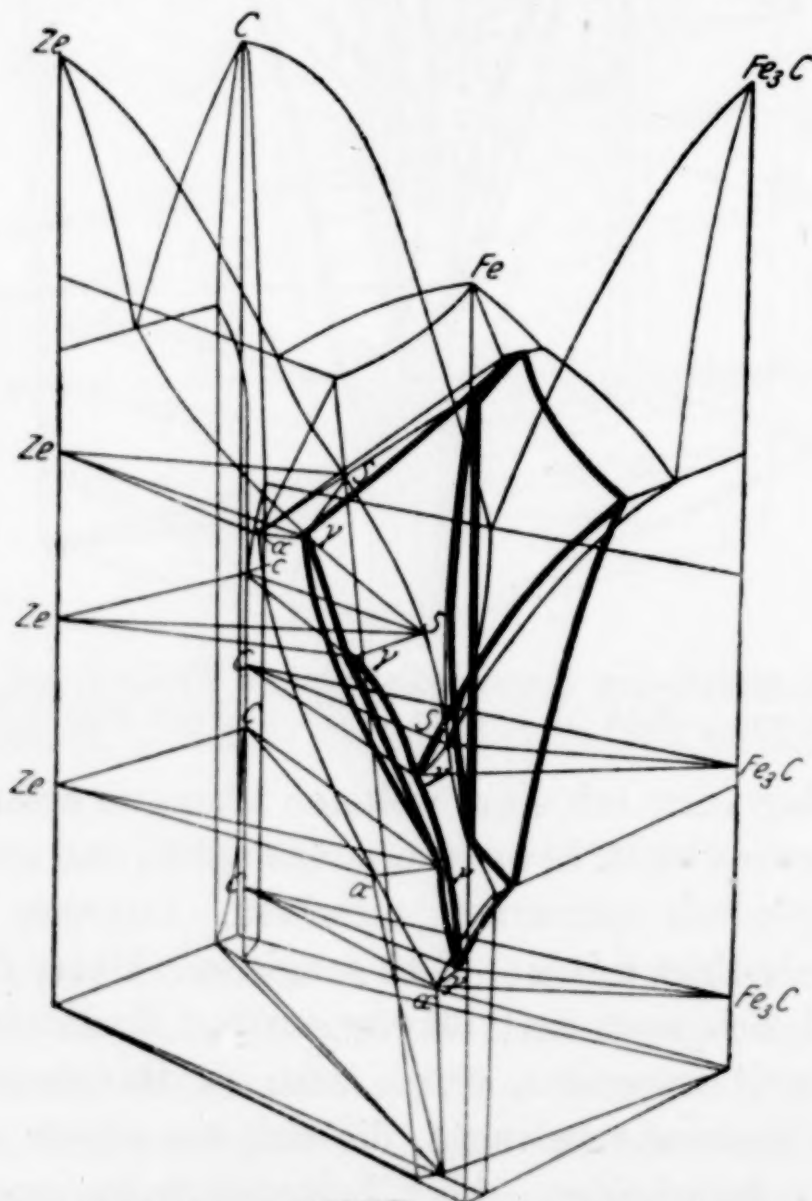


Fig. 11. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit Mischungslücke α -Ze

scheiden, wie eingangs schon betont, aus dem Rahmen der hier anzustellenden Betrachtungen grundsätzlich aus. Wenn dagegen Ze oder C zwar von einer Reaktion mit $\gamma + S$ ausgeschlossen sind, aber noch im festen Zustande mit dem Austenit reagieren, so sind dadurch nicht nur die Zusammensetzungen aller Schmelzebenen wie vorher eindeutig festgelegt, sondern es ist auch im einen wie im anderen Falle ein ganz bestimmter Umwandlungsverlauf im festen Zustande vorgeschrieben. Es kann bei Vorhandensein einer Ze-, C-, Fe_3C -, S-Ebene nur C mit α , γ und Fe_3C reagieren (Fig. 12). Außerdem sind zwei weitere, einzig peritektoid verlaufende Vierphasenreaktionen nötig, deren Teilnehmer und Aufeinanderfolge ebenfalls keine andere Möglichkeit zulassen, als sie in Fig. 12 gezeichnet ist. In genau so eindeutiger Weise bestimmt eine Reaktion der Phasen Ze, C und α mit der Schmelze das Umwandlungsgeschehen. In Fig. 13 ist die für den festen Zustand allein mögliche Raumzuordnung wiedergegeben mit der Einschränkung, daß die Umsetzung mit den Phasen α , γ und Fe_3C wie sonst sowohl in diesem Zustandsdiagramm als auch im Diagramm Fig. 12 nicht nur eutektoid, sondern auch peritektoid verlaufen kann.

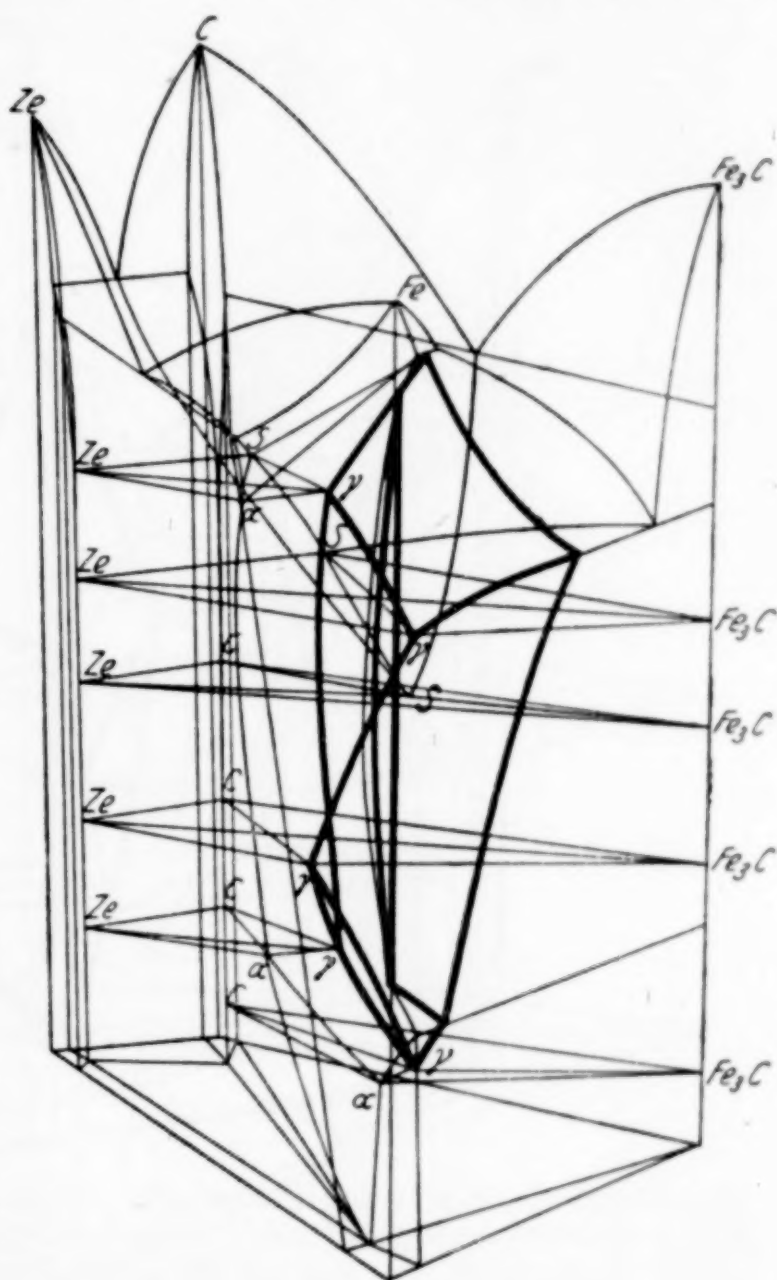


Fig. 12. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit Mischungslücke α -Ze

Aus den bisher behandelten Diagrammen geht zweierlei Allgemeingültiges hervor:

1. Ohne Erhöhung der Phasenzahl nimmt die Zahl der Vierphasenebenen mit nur festen Phasen in demselben Maße zu, wie sich Phasen von Umsetzungen mit $\gamma + S$ fernhalten.

2. Sämtliche Vierphasenreaktionen im festen Zustande können nur peritektoider Natur sein, und lediglich das Gleichgewicht $\alpha + \gamma + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Phase}$ darf auch eutektoid sein.

Mehrfach ist schon der Bedeutung des γ -Raumes durch Beschreibung der Form und der Faktoren, die von Einfluß darauf sind, Rechnung getragen. Hier liegt nun die Frage nahe: Welchen Ein-

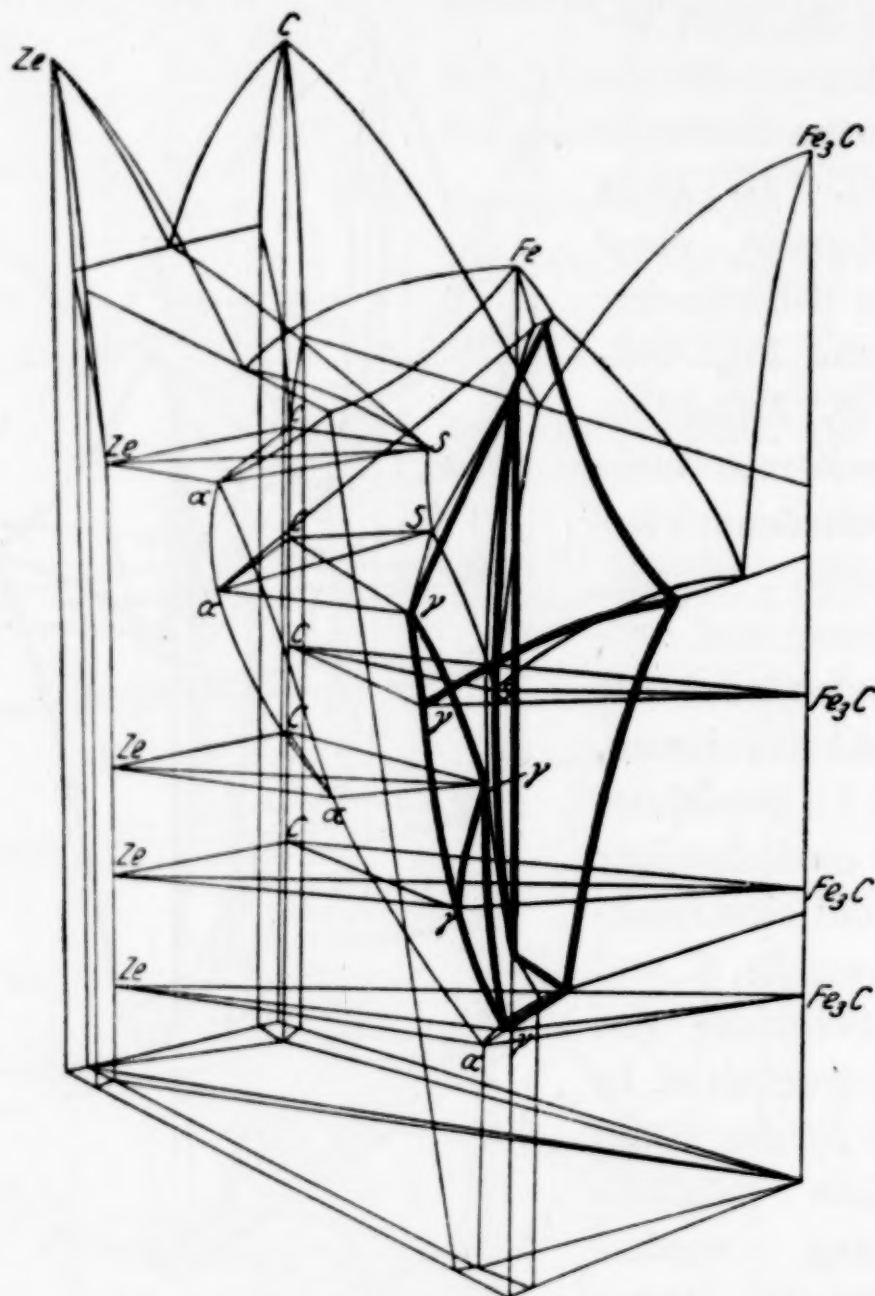


Fig. 13. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid, mit geschlossenem γ -Feld im System Fe-Ze und mit Mischungslücke α -Ze

fluß die soeben beschriebene Mannigfaltigkeit in dem Erstarrungs- und Umwandlungsverlauf auf die Gestalt des γ -Raumes hat. Die Antwort darauf lautet: Die Zahl der Begrenzungsflächen ist ganz allgemein unabhängig von der Anzahl der Vierphasenebenen und eindeutig festgelegt durch die Anzahl der mit dem Austenit reagierenden Phasen. Nur werden die Flächen in Größe und Zahl der begrenzenden Kanten durch die Lage und Art der Vierphasenebenen bestimmt.

Besondere Erwähnung verdienen noch die Bildungsbedingungen zweiphasiger Räume. In Fig. 11 ist beispielsweise angenommen, daß das Karbid C eine bestimmte Löslichkeit für Ferrit hat. Damit ist ein Zweiphasenraum $\alpha + C$ zwischen den beiden Dreiphasenräumen $\alpha + C + Ze$ und $\alpha + C + Fe_3C$ sichergestellt. Besäße dagegen C keine Löslichkeit für α -Eisen, so würde der Raum $\alpha + C$ zu einer Fläche zusammenschrumpfen. Als Grenzfall wäre also auch eine Berührung zweier Dreiphasenräume über ein Temperaturintervall statthaft.

4. Gruppe: Gemäß der oben gemachten Einteilung sind in der 4. Gruppe diejenigen Diagramme zusammenzufassen, deren γ -Feld im Randsystem Fe-Ze erweitert oder eingengt ist.

Wenn Ze sowohl kein Karbid bildet als auch keine Mischungslücke im festen System Ze- Fe_3C , so ergibt sich ein vierphasengleichgewichtsloses Zustandsdiagramm nach Art der Fig. 14. Sämtliche Dreiphasenräume

$\alpha + \gamma + S$; $(Ze_3Fe_3)C + S + \gamma$ und $(Ze_3Fe_3)C + \alpha + \gamma$ fangen in dem einen Randsystem Fe-Ze an und finden in dem anderen Zweistoffdiagramm Fe- Fe_3C ihren Abschluß. Innerhalb des ternären Diagramms wird der Raum von zwei verhältnismäßig kleinen Flächen gegen die $\alpha + \gamma$ -Räume und von zwei weiteren Flächen gegen $\gamma + S$ und $\gamma + (Fe_3Ze_3)C$ begrenzt. Unter dem Existenzbereich des Dreiphasenraumes $\alpha + \gamma + (Fe_3Ze_3)C$ sind nur die homogenen Räume mit α - bzw. $(Ze_3Fe_3)C$ -Mischkristallen und zwischen ihnen der heterogene Raum beider Kristallarten beständig. Eine hiervon wesentlich abweichende Konfiguration entsteht bei An-

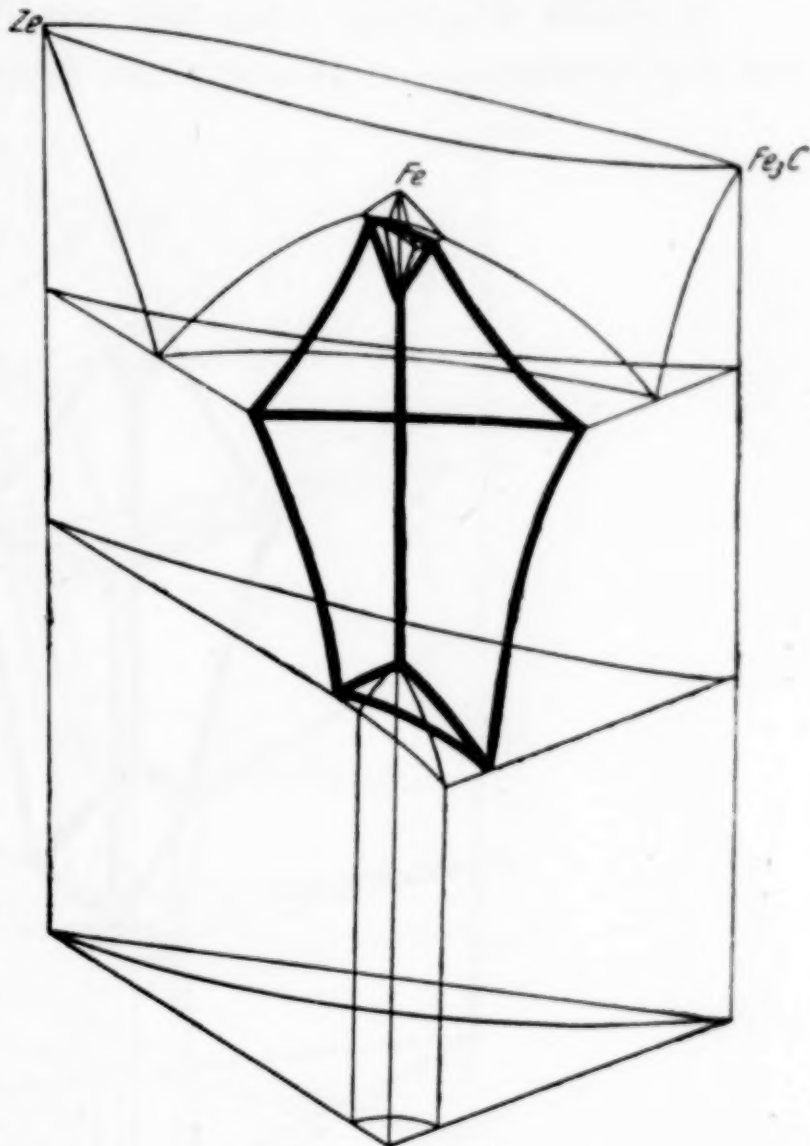


Fig. 14. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C ohne Ze-Karbid, mit erweitertem γ -Feld im System Fe-Ze und mit lückenloser Mischkristallreihe Ze- Fe_3C

nahme einer Mischungslücke im System $\text{Ze}-\text{Fe}_3\text{C}$ (Fig. 15), da nunmehr zwei Vierphasenebenen mit den zugehörigen Dreiphasenräumen dem Zustandsdiagramm sein Gepräge geben. Der Reaktionsvorgang in der einen Ebene ist völlig unabhängig von dem in der anderen, so daß alle Kombinationen über den Charakter der Vierphasengleichgewichtsumsetzungen erlaubt sind.

In einem Diagramm, das sich mit Bezug auf die Randsysteme von den beschriebenen Diagrammen dieser Gruppe durch Hinzutritt

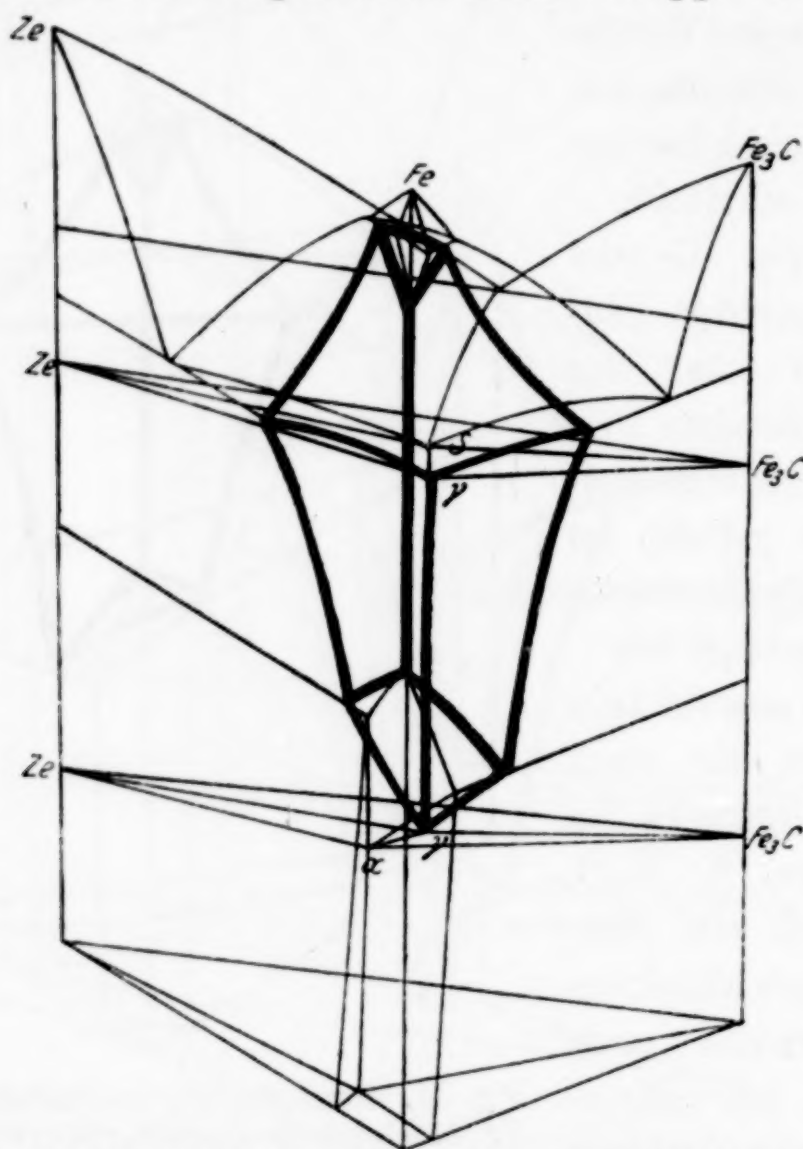


Fig. 15. Raummodell des Zustandsdiagrammes $\text{Fe}-\text{Ze}-\text{C}$ ohne Ze -Karbonid, mit erweitertem γ -Feld im System $\text{Fe}-\text{Ze}$

einer Ze -Karbonidphase unterscheidet, lassen sich die durch die Allotropie des Eisens verursachten Umwandlungen außer durch die A_4 -Raumgruppe durch vier Vierphasengleichgewichte beschreiben, solange an jedem Schmelzgleichgewicht auch γ teilnimmt (Fig. 16 und 17). Unterschiedlich von den Zustandsdiagrammen der vorhergehenden Gruppe mit einem Ze -Karbonid sind bloß zwei Schmelzebenen vorhanden. Ist Ze , γ , C , S das höchstgelegene Schmelzgleichgewicht, so ist die zugehörige Umsetzung vermutlich peritektisch, weil eine eutektische Umsetzung verlangen würde, daß das Gleichgewicht $\text{Ze} + \gamma \rightleftharpoons \text{S}$ im System $\text{Fe}-\text{Ze}$ bei höherer Temperatur

läge als das Gleichgewicht $\delta + S \rightleftharpoons \gamma$ im System Fe-Fe₃C. Im übrigen gibt es keine Einschränkungen betreffs Zuordnung und Charakter der Gleichgewichte mit Schmelze. Die Phasen der nach beendeter Erstarrung vorhandenen beiden Dreiphasenräume Ze + C + γ und Fe₃C + C + γ vereinigen sich entweder zu einer peritektoiden Reaktion $\gamma + C \rightleftharpoons Ze + Fe_3C$ (Fig. 16) unter Bildung eines Drei-

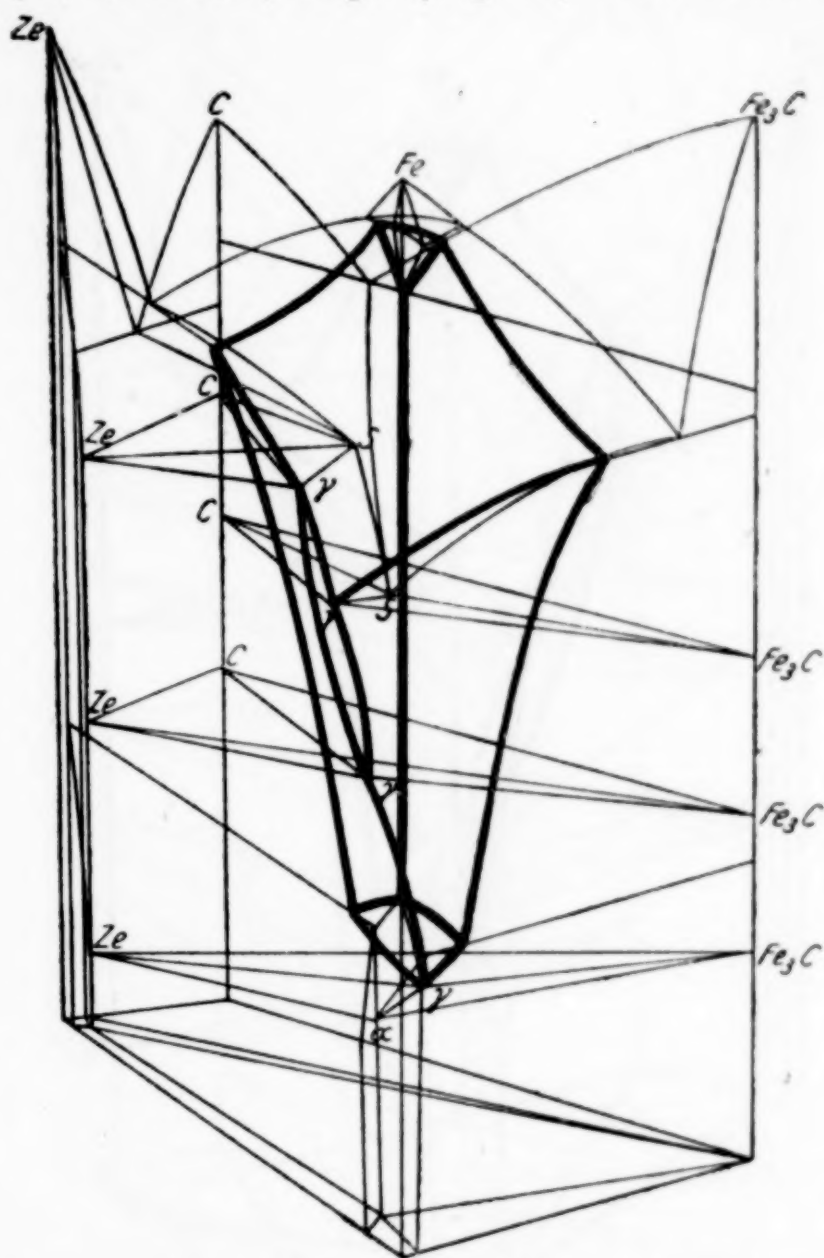


Fig. 16. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid und mit erweitertem γ -Feld im System Fe-Ze

phasenraumes Ze + C + Fe₃C, der bis Raumtemperatur beständig ist, und eines zweiten Dreiphasenraumes Ze + γ + Fe₃C, dessen Bestandteile mit Ferrit eutektoid oder peritektoid reagieren, oder aber die Phasen Ze + γ + C und γ + C + Fe₃C treten für sich mit α in Reaktion (Fig. 17). Die genannten Gesetzmäßigkeiten über Art und Reihenfolge der Vierphasenebenen mit nur festen Phasen erfahren hier eine beachtliche Erweiterung durch die Tatsache, daß in Fig. 17 u. 18 die Phasen Ze, C, α , γ selbst dann ein Eutektoid bilden können, wenn das Gleichgewicht mit α , γ , C, Fe₃C eutektoid ist. Voraussetzung

dafür ist, daß die eine Ebene über, die andere unter der A_1 -Linie des zu ihr gehörenden Zweistoffsystems liegt. — Durch ein γ -freies Schmelzgleichgewicht ($C + S \rightleftharpoons Ze + Fe_3C$ oder $S \rightleftharpoons C + Ze + Fe_3C$) wird schließlich noch ein peritektoides Umwandlungsgleichgewicht verursacht, das unmittelbar auf die tiefste Schmelzebene folgt (Fig. 18).

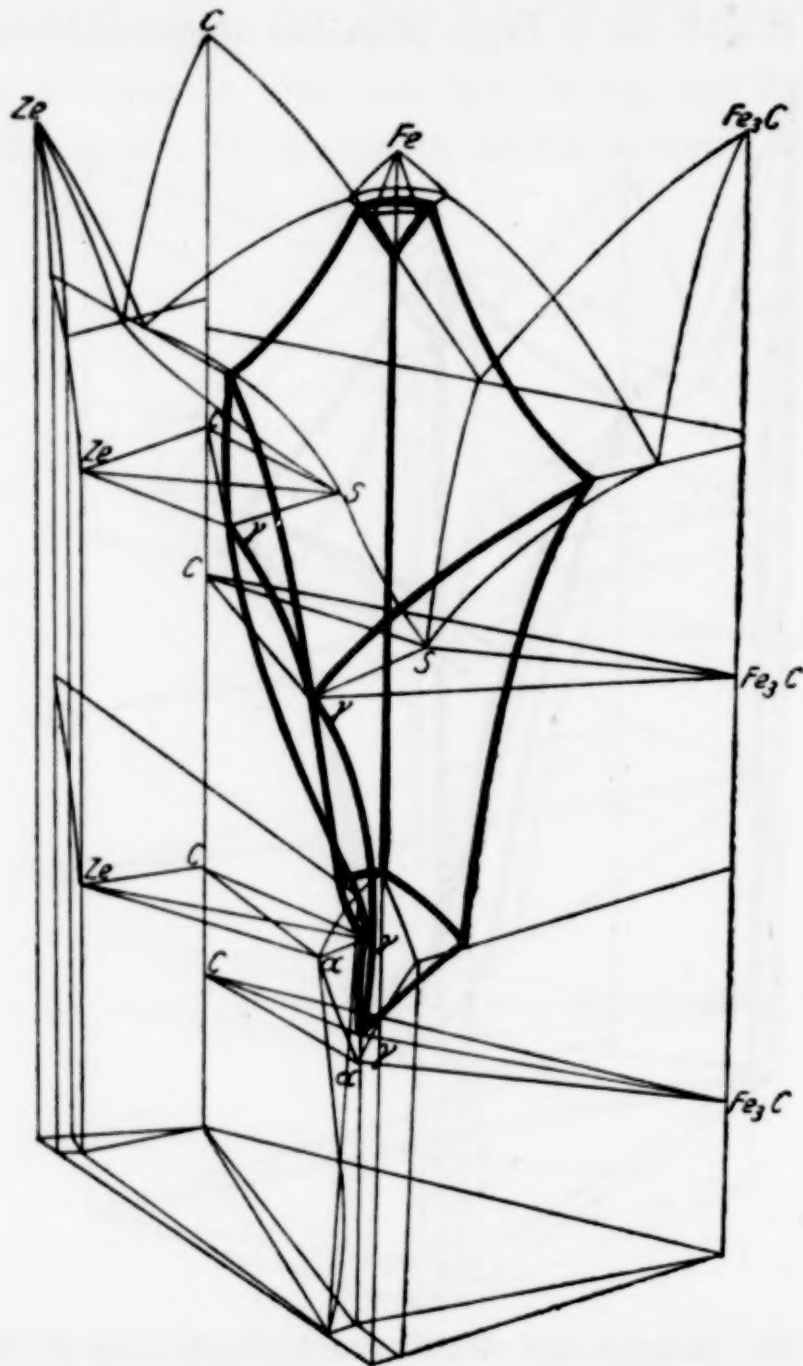


Fig. 17. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid und mit erweitertem γ -Feld im System Fe-Ze

In diesem Fall sind außerdem die eutektoiden bzw. peritektoiden Ebenen α , γ , Ze, C und α , γ , C, Fe_3C zugegen. Eine andere Möglichkeit der Konfiguration im völlig festen Teil des Diagrammes gibt es nicht.

Zusammenfassung

Die Zustandsdiagramme einfach legierter Kohlenstoffstähle lassen sich in vier Gruppen einteilen, je nach dem grundsätzlichen Aussehen des Zweistoffsystemes Fe-Ze. Sie sind in einer Reihe von Zeichnungen

wiedergegeben. Diese bringen den gesamten Reaktionsablauf vom flüssigen Zustand bis Zimmertemperatur für alle Konzentrationen in einfacher und klarer Weise zum Ausdruck. Es muß allerdings zugegeben werden, daß es im Interesse der Übersichtlichkeit nicht möglich war, sämtliche nur denkbaren Raumzuordnungen des Schmelz-

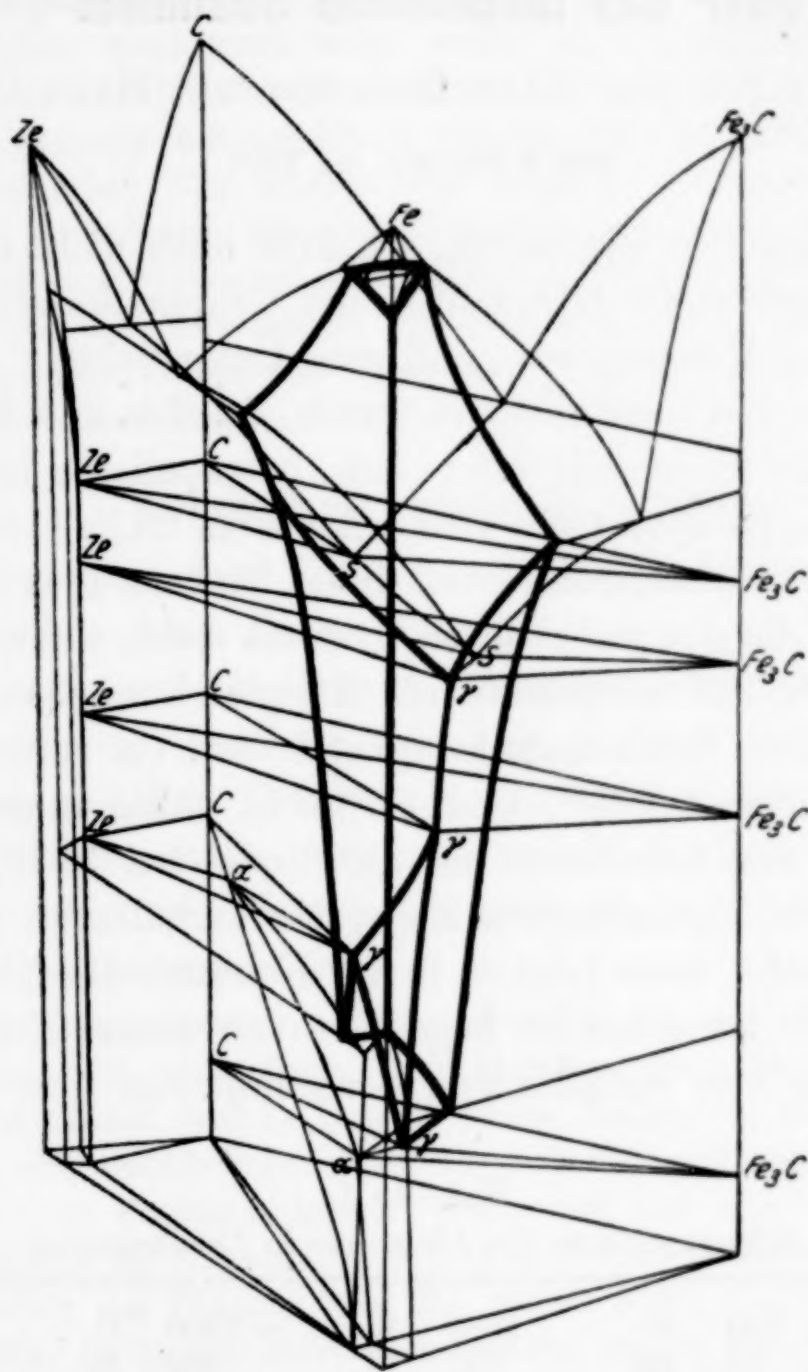


Fig. 18. Raummodell des Zustandsdiagrammes Fe-Ze-C mit Ze-Karbid und mit erweitertem γ -Feld im System Fe-Ze

gebietes wiederzugeben, sondern das Gebiet mit flüssigen und festen Phasen ist nur soweit berücksichtigt, als es für den festen Zustand von Bedeutung ist, auf den sich letzten Endes das technische Interesse allein konzentriert. Die Raumgestaltung mit nur festen Phasen ist dagegen durch Zeichnung und Beschreibung lückenlos erfaßt.

Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1937.

Über das metallische Scandium ¹⁾

VON WERNER FISCHER, KARL BRÜNGER UND HANS GRIENEISEN

Mit 2 Figuren im Text

Von den wenigen Elementen, die man noch nicht im freien Zustande kennt, gehört die Mehrzahl zu der Gruppe der seltenen Erden. Man könnte der Meinung sein, daß eine Untersuchung gerade dieser Elemente nicht viel Neues bringen werde, da sich ihre Eigenschaften mit recht großer Sicherheit inter- bzw. extrapolieren lassen dürften. Eine solche Interpolation stößt aber mindestens im Falle des Scandiums auf erhebliche Schwierigkeiten, weil dieses Element sozusagen an einer Unstetigkeitsstelle des periodischen Systems steht, wie es in Tabelle 1 der Verlauf der Schmelzpunkte als Beispiel besonders deutlich erkennen läßt: Der Schmelzpunkt springt vom Ca zum Ti und vom Al zum Y um fast 1000° , und es bleibt völlig ungewiß, ob der Schmelzpunkt des Scandiums bei 1000° oder bei 1600° zu erwarten ist. Bei anderen Eigenschaften liegen die Verhältnisse ähnlich. Wir haben uns bemüht, diese Lücke²⁾ in der Kenntnis der freien Elemente auszufüllen, und berichten im folgenden über unsere Erfahrungen bei der Darstellung von metallischem Scandium und über einige seiner Eigenschaften.

Tabelle 1
Schmelzpunkte der Elemente in Celsiusgraden

Li 180	Be . . . 1280	B . . ~ 2300	C . . ~ 3600
Na 98	Mg . . . 650	Al . . . 660	Si . . . 1410
K 64	Ca . . . 850	Sc	Ti . . . 1800
Rb 39	Sr . . . 760	Y . . ~ 1500	Zr . . . 1860
Cs 26	Ba . . . 710	La . . . 820	Hf . . . 2200

Als Ausgangsmaterial standen uns 50 g basisches Scandiumthiosulfat, etwa 14 g Sc enthaltend, von den Vereinigten Chemischen

¹⁾ Vgl. Vortragsreferat: Angew. Chem. 49 (1936), 324.

²⁾ Nach einer irrtümlichen Bemerkung im Chem. Zbl. 1922 I, 251, die auch in GMELINS Handbuch (7. Aufl.) übergegangen ist, soll V. M. GOLDSCHMIDT die Kristallstruktur des Scandiums bestimmt haben. Wie aus dem Original ersichtlich, hat GOLDSCHMIDT aber kein metallisches Scandium in der Hand gehabt.

Fabriken zu Leopoldshall zur Verfügung, für deren Überlassung wir Herrn Professor W. BILTZ unseren herzlichen Dank aussprechen.

Eine zum Oxyd verglühte Probe dieses Materials untersuchte Herr Dr. FÄSSLER¹⁾ im hiesigen physikalisch-chemischen Institut röntgenspektrographisch auf einen Gehalt an den Elementen, die das Scandium bei seiner Aufarbeitung am hartnäckigsten zu begleiten pflegen; es zeigte sich, daß weniger als je 0,1% Yb und Cp und weniger als je 0,5% Zr, Hf und Th zugegen waren. — Wie weiter unten beschrieben wird, wurde zur Darstellung des Metalls das Material zunächst in das Chlorid überführt und als solches sublimiert. Dabei ging stets ein geringer Eisengehalt in den Vorlauf und wurde mit diesem verworfen. Den gleichen Weg würden etwa vorhandene geringe Verunreinigungen an Al, Si, Zr, Hf nehmen, während Yttererden und Erdalkalien bei der Sublimation im Rückstand verbleiben würden. Da im Verlauf der Arbeit alle anfallenden Präparate wegen der Kostbarkeit des Materials immer wieder aufgearbeitet wurden, unterstützte die jedesmal wiederholte Sublimation des Chlorids die Entfernung der Verunreinigungen, die bei der Verarbeitung etwa hineingelangt sein konnten.

Darstellung des metallischen Scandiums

Bei der Wahl des Verfahrens zur Darstellung des Metalls waren vor allem zwei Gesichtspunkte entscheidend: Erstens muß der Prozeß mit wenigen Gramm Material unter möglichst geringen Scandiumverlusten durchführbar sein. Zweitens kommen beim Arbeiten bei erhöhter Temperatur nur wenige Materialien für den Bau der Apparaturen in Frage, da sowohl Sc-Metall als auch viele seiner Salze außerordentlich reaktionsfreudig sind; Einzelheiten sind aus dem folgenden ersichtlich.

Besonders aussichtsreich erschien deshalb ein von HOPKINS und Mitarbeitern²⁾ bei der Darstellung von Metallen der Ceriterdengruppe ausgearbeitetes Verfahren, weil es bequem kleine Mengen zu verarbeiten gestattet und nur eine der erforderlichen Operationen bei hoher Temperatur durchgeführt werden muß. Das Verfahren besteht darin, daß eine alkoholische Lösung der Chloride gegen eine Hg-Kathode elektrolysiert und das entstandene Amalgam durch Destillation im Vakuum vom Hg befreit wird. Um die Eignung dieser Arbeitsvorschrift für unsere Zwecke zu prüfen, stellte ERNA MAUSS³⁾ zunächst Lanthan auf diesem Wege dar. Dabei zeigte es sich, daß sich das La-Amalgam

¹⁾ Herrn Dr. FÄSSLER sowie Herrn Professor v. HEVESY möchten wir für diese Unterstützung unserer Arbeit auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

²⁾ L. F. AUDRIETH, E. E. JUKKOLA, R. E. MEINTS u. B. S. HOPKINS, Journ. Am. chem. Soc. **53** (1931), 1805; R. E. MEINTS, B. S. HOPKINS u. L. F. AUDRIETH, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 237; E. E. JUKKOLA, L. F. AUDRIETH u. B. S. HOPKINS, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 303; vgl. auch D. H. WEST u. B. S. HOPKINS, Journ. Am. chem. Soc. **57** (1935), 2185.

³⁾ Diese Arbeit wurde im Jahre 1933 im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover ausgeführt.

nicht oxydfrei von der alkoholischen Lösung trennen ließ und deshalb nur La-Präparate mit etwa 70–80% Gehalt an freiem Metall erzielt wurden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der amerikanischen Autoren ist nicht möglich, da sich bei ihnen keine Angaben über den Oxyd- bzw. Metallgehalt ihrer Proben finden. — Unsere Versuche, das Amalgam durch Filtration durch eine Glasfritte oder ein Kapillarrohr aus Glas zu reinigen, befriedigten nicht, da nur La-arme Amalgame (bis etwa 0,1% La) filtrierbar sind, während La-reichere eine breiige Konsistenz aufweisen.

Wir versuchten weiterhin, durch Umsetzung wasserfreier Halogenide der seltenen Erden mit Calciummetall im Schmelzfluß eine Calciumlegierung des seltenen Erdmetalls zu erhalten, aus der dann nach mechanischer Trennung von den Salzen das leichter flüchtige Ca durch Destillation entfernt werden sollte. Vorversuche, die GÜNTHER FÜHR am Lanthan in dieser Richtung hier ausführte, scheiterten aber an der Materialfrage für die Tiegel, in denen die Umsetzung: $\text{LaHal}_3 + \text{Ca}$ vorgenommen werden sollte. Porzellan und Quarz scheiden von vornherein aus und selbst Aluminiumoxyd reagiert mit den seltenen Erdmetallen unter Bildung einer Al-Legierung¹⁾, aus der das Al nicht wieder zu entfernen ist. Am aussichtsreichsten erschien noch die Verwendung von Geräten aus Magnesiumoxyd, denn es ist zu erwarten, daß etwa in die Ca-La-Legierung übergehendes Mg-Metall sich daraus mit dem Ca gemeinsam durch Destillation im Hochvakuum entfernen läßt. Von den von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M., in 2 Qualitäten hergestellten Magnesiageräten erwies sich aber die eine (unter dem Namen: „aus geschmolzenem MgO“ im Handel) als so porös, daß die daraus gefertigten Tiegel die Salzschnmelzen durchfließen ließen; die andere, als „calciniert“ bezeichnete Qualität ist zwar dicht, aber leider vorläufig nicht zu Tiegeln genügender Größe für den vorliegenden Zweck verarbeitbar. — Ähnliche Versuche von A. KARL²⁾, der ein innen mit $\text{MgO} + \text{CaCl}_2$ ausgekleidetes Eisenrohr als Tiegel verwandte, ergaben eisenhaltige Präparate, was wir möglichst vermeiden wollten.

Wir versuchten deshalb durch Schmelzflußelektrolyse zum Ziele zu kommen. Dabei mußten im Falle des Scandiums folgende Schwierigkeiten berücksichtigt werden:

1. Wollte man bei hoher Temperatur ($\geq 1000^\circ\text{C}$) arbeiten, etwa mit Fluoriden oder Fluorid-Oxydgemischen als Elektrolyten, so dürfte sich kein oxydisches Gefäßmaterial als genügend widerstandsfähig gegen diese Schmelzen erweisen³⁾, während Graphittiegel mit dem Sc-Metall unter Karbidbildung reagieren würden.

¹⁾ C. W. STILLWELL u. E. E. JUKKOLA, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 56.

²⁾ A. KARL, Bull. Soc. chim. France [5] **1** (1934), 871.

³⁾ Z. B. wird Quarz schon von geschmolzenem Scandiumchlorid nach unseren Erfahrungen heftig angegriffen; vgl. W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 246. Fluoride pflegen noch aggressiver als Chloride zu sein, Jodide entsprechend weniger; vgl. dazu O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 364.

2. Man ist also auf tiefer schmelzende Sc-Verbindungen, im wesentlichen auf das Chlorid, Bromid oder Jodid als Elektrolyte angewiesen, doch stört bei diesen ihre große Flüchtigkeit; bei allen drei Stoffen liegen Schmelzpunkt und Siede- bzw. Sublimationspunkt sehr nahe beieinander¹⁾ (ScCl_3 : Schmelzpunkt: 960°C , Siedepunkt: 971°C). Wir haben deshalb ScCl_3 in KCl/LiCl -Eutektikum (das von den einfachen Alkalichloridgemischen den tiefsten Schmelzpunkt besitzt) gelöst und erhielten so eine Schmelze, die gute elektrische Leitfähigkeit aufweist und bei 700° mäßige Verdampfungsverluste an ScCl_3 ergab.

3. Man ist also gezwungen, bei Temperaturen zu arbeiten, die wohl sicher unter dem Schmelzpunkt des Sc-Metalls liegen²⁾. In einem solchen Falle ist kaum mit einer kompakten kathodischen Abscheidung des Metalls zu rechnen; fein verteilte Metallflitter dürften aber bei der unedlen Natur des Scandiums nicht ohne weitgehende Oxydation von dem anhaftenden Elektrolyten zu befreien sein. Wir übertrugen deshalb den Grundgedanken des oben beschriebenen HOPKINS'schen Verfahrens auf unsere Verhältnisse, d. h. wir benutzten als Kathode ein bei unseren Bedingungen flüssiges Metall, das Scandium zu lösen vermag. Wenn dieses Hilfsmetall wesentlich leichter flüchtig ist als Scandium, muß es sich nachträglich durch Destillation von diesem trennen lassen. Als gut brauchbar für diesen Zweck erwies sich das Zink, während geschmolzenes Cadmium, das wir auch prüften, anscheinend ebensowenig Sc wie Al ³⁾ zu lösen vermag.

Die Arbeitsweise gestaltete sich dann wie folgt (vgl. Fig. 1): Ein zylindrischer Tiegel *A* aus reinstem, nötigenfalls im Cl_2 -Strom ausgeglühtem Elektrographit wurde soweit ausgedreht, daß ein Tiegel *B* aus „calciniertem Magnesia“ (bezüglich der Wahl dieses Materials gelten entsprechende Überlegungen wie S. 56) mit möglichst wenig Spielraum hineinpaßte. Beide wurden in einem elektrischen Ofen über den Schmelzpunkt des Zinks erhitzt, dann beschickte man den Tiegel *B* mit etwa 40 g reinsten, im Hochvakuum in einem Quarzgerät destillierten Zinks (*C*). Als Stromzuführung und Rührer diente ein Wolframdraht *D* von 1 mm Durchmesser, der unten etwa in der aus Fig. 1 ersichtlichen Form gebogen war. Wolfram löst sich im Gegensatz zu Molybdän in geschmolzener Zn-Sc-Legierung

¹⁾ W. FISCHER, R. GEWEHR u. H. WINGCHEN; Veröffentlichung erfolgt demnächst in dieser Zeitschrift.

²⁾ Die Schmelzpunktsbestimmung (vgl. S. 61) bestätigte diese Vermutung.

³⁾ M. HANSEN u. B. BLUMENTHAL, Metall-Wirtschaft 10 (1931), 925.

bei den in Frage kommenden Temperaturen nicht auf; der Draht blieb bei zahlreichen Elektrolysen völlig unverändert und in der Zn-Sc-Legierung ließ sich auch mit der empfindlichen Hydrochinon-Schwefelsäureprobe¹⁾ in keinem Falle W nachweisen.

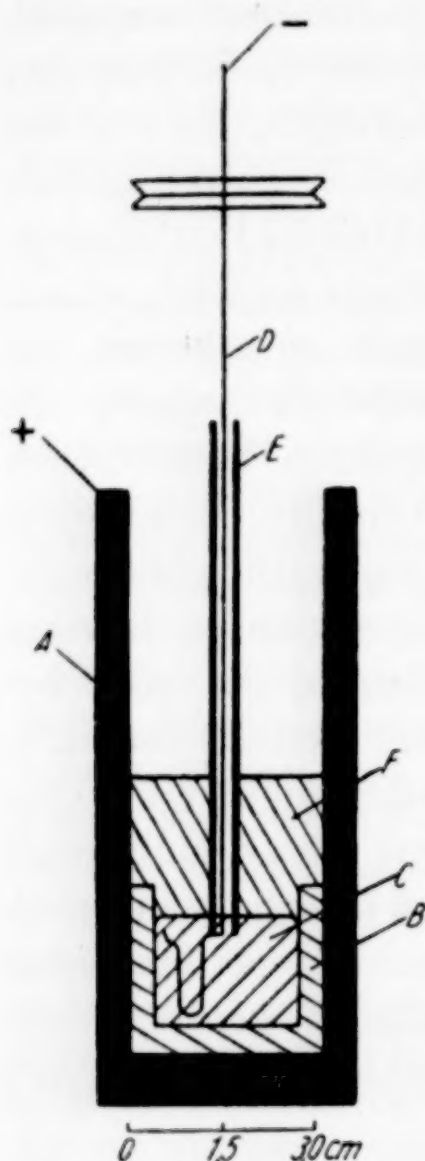


Fig. 1. Elektrolysenzelle

- A = Graphittiegel,
- B = MgO-Tiegel,
- C = Zn-Sc-Legierung
- D = Wolframdraht
- E = MgO-Rohr,
- F = KCl-LiCl-ScCl₃-Schmelze

Nachdem der Rührer *D* eingeführt und zum Schutze gegen die Salzschnmelze und das anodisch entwickelte Chlor ein Röhrchen *E* aus „calcinierter Magnesia“ übergeschoben worden war, wurden bei 700° zunächst etwa 10 g KCl/LiCl-Eutektikum eingeschmolzen, dann die gewünschte Menge ScCl₃ zugegeben und sofort mit weiterem KCl/LiCl-Eutektikum bedeckt²⁾. Die gesamte Beschickung betrug meist etwa 3–5 g ScCl₃, 18 g KCl und 15 g LiCl. Das ScCl₃ stellten wir in einem Quarzgerät aus dem Oxyd, das auf etwa 1200°³⁾ erhitzt wurde, im S₂Cl₂-beladenen Cl₂-Strom her; es wurde in einem zugeschmolzenen Quarzrohr aufbewahrt, das erst unmittelbar vor der Verwendung geöffnet wurde.

Nachdem die eingefüllten Salze (*F*) geschmolzen waren, wurde der Rührer *D* in Tätigkeit gesetzt und der Elektrolysenstrom eingeschaltet, wobei der Graphittiegel *A* als Anode diente. Bei einer Stromstärke von 2–3 Amp., zu deren Aufrechterhaltung eine Spannung von etwa 3–3,5 Volt angelegt werden mußte, wurde solange elektrolysiert, bis eine ~ 90% des angewandten Scandiums äquivalente Elektrizitätsmenge durchgesetzt worden war, was annähernd eine Stunde erforderte. Unterdes wurde die Temperatur

allmählich von 700 auf 800° erhöht. Nach Beendigung der Elektrolyse entfernte man den Rührer *D* mit *E* und ließ dann die Zelle noch etwa

¹⁾ Vgl. G. HEYNE, Angew. Chem. 44 (1931), 237.

²⁾ Um die geringen während des Versuches verdampfenden ScCl₃-Mengen zu sammeln, kann man eine Quarzglocke mit zentraler Bohrung für den Rührer über den Graphittiegel stülpen.

³⁾ Bei dieser hohen Temperatur benötigt die Darstellung von 5 g Chlorid nur 2–3 Stunden.

10 Minuten bei 800° ruhig im Ofen stehen, ehe man sie zur Abkühlung in einen Exsikkator brachte. Dieses Absitzenlassen ist wichtig, weil sonst keine gute Trennung von Salz- und Metallschmelze erreicht wird. Nach dem Abkühlen zerschlug man den Kohle- und den Magnesiatiegel, befreite den Regulus mechanisch und durch Digerieren mit Wasser von anhaftenden Salzteilen und trocknete ihn dann im Vakuumexsikkator.

Durch die gewählte Anordnung¹⁾ wird erreicht, daß die Zn-Sc-Legierung nicht mit dem Graphittiegel in Berührung kommt, also keine Carbiddbildung erfolgen kann. Der Regulus enthält nach beendeter Elektrolyse meist etwa 2% Sc, daneben etwas elektrolytisch mit abgeschiedenes K und Li, die aber leicht beim Abdestillieren des Zinks später mit entfernt werden. Wichtig ist hingegen, daß der Regulus frei von allen nichtflüchtigen Verunreinigungen ist; das wird nur dann erreicht, wenn alle benutzten Hilfsstoffe von äußerster Reinheit sind; vor allem gilt das für das Zink und den Graphittiegel, da deren Masse groß im Verhältnis zu der des Scandiums ist.

Wir konnten nicht vermeiden, daß die elektrolytisch gewonnenen Zn-Sc-Legierungen einige $\frac{1}{10}$ % Oxyd enthielten; da dieses sehr schwer flüchtig ist, reichert es sich beim Abdestillieren des Zinks an, und so war das zurückbleibende Sc-Metall durch etwa 20% Oxyd verunreinigt. Ein Versuch, den Oxydgehalt vor der Verflüchtigung des Zinks durch Umschmelzen des Regulus unter Na_2CO_3 im Magnesiatiegel zu entfernen, führte zu einem überraschenden Ergebnis: Das Natriumcarbonat verwandelte sich dabei in eine unschmelzbare schwarze Masse, die, wie eine besondere Prüfung ergab, als wesentlichen Bestandteil freien Kohlenstoff enthielt. Augenscheinlich hatte der K- und Li-Gehalt des Regulus das Carbonat reduziert; das erstrebte Ziel war so nicht erreichbar.

Hingegen gelang es uns, den Oxydgehalt durch „Filtration“ der geschmolzenen Zn-Sc-Legierung zu verringern. Dazu bedienten wir uns eines zylindrischen Röhrentiegels aus metallischem Wolfram von 10 mm lichter Weite und 100 mm Länge, der am Boden ein Loch von 3,5 mm Durchmesser besaß. Nach Beschickung

¹⁾ Nach einem ähnlichen Verfahren hat F. TROMBE, Bull. Soc. chim. France [5] 2 (1935), 660 kürzlich erstmalig metallisches Gadolinium hergestellt. Da keine direkte Bestimmung des Gehaltes an freiem Metall vorliegt, ist ein strenger Vergleich des erzielten Reinheitsgrades mit dem unserer Scandium-Proben (vgl. S. 60—62) nicht möglich.

mit der zerkleinerten rohen Legierung wurde dieser Tiegel in ein senkrecht stehendes Quarzrohr gebracht. Erhitzte man ihn dann unter peinlichem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit im gereinigten H_2 -Strom mit dem Gebläse bis zum Schmelzpunkt der Legierung, so floß diese in blanken Tropfen in einen darunter zur Aufnahme des „Filtrates“ angebrachten Magnesiatiegel. In dem Wolframrohr blieb die Hauptmasse des Oxyds zurück. Leider tritt dabei anscheinend auch eine Saigerung auf, denn z. B. lieferten 35 g Rohlegierung mit 2% Sc etwa 30 g „Filtrat“ mit nur 1% Sc.

Der Lochtiegel zum Filtrieren darf nicht zu eng und nicht zu niedrig sein, da sonst der Druck der geschmolzenen Legierungssäule die Kapillarkräfte nicht zu überwinden vermag. — Bei dem Versuch, mit mehr als 2% Sc enthaltenden Legierungen zu arbeiten, traten bei der Elektrolyse sowie beim Filtrieren verschiedene Schwierigkeiten auf, deren Ursache wohl darin liegt, daß diese Sc-reicheren Legierungen anscheinend einen höheren Schmelzpunkt besitzen.

Die so gereinigte Legierung wurde anschließend im gleichen Quarzrohr, ohne sie inzwischen mit Luft in Berührung zu bringen, im Vakuum einer guten Quecksilberdampfstrahlpumpe erhitzt und so vollständig vom Zink befreit. Dabei wurde die Temperatur mittels eines elektrischen Ofens anfangs sehr vorsichtig erhöht und schließlich bis auf $1250^{\circ}C$ gesteigert. Um das Quarzrohr zu schonen, kann man auch zunächst nur bis 1000° erhitzen und das nunmehr schon stark gesinterte Präparat, das bei kurzer Berührung mit der Luft bei Raumtemperatur kaum angegriffen wird, mitsamt dem Magnesiatiegel in ein Rohr aus Pythagorasmasse oder dergleichen überführen und dann die letzten Zinkreste bei höherer Temperatur abdestillieren.

Eigenschaften des metallischen Scandiums

Die so erhaltenen Präparate von metallischem Scandium waren stark gesintert und besaßen eine schwammartige Struktur. Dem unbewaffneten Auge erschienen sie matt hellgrau; desgleichen auch Präparate, die höher, bis zum Schmelzen erhitzt worden waren. Unter dem Mikroskop wiesen beide ausgeprägten, silberweißen Metallglanz auf. An der Luft wurden sie im Laufe weniger Tage dunkelgrau und zeigten gelegentlich leuchtend rote und blaue Anlauffarben. Unsere Präparate waren ziemlich hart und spröde, doch glauben wir, daß diese Eigenschaften nicht dem reinen Scandium angehören, sondern wie bei vielen anderen Metallen durch den vorläufig unvermeidlichen Oxydgehalt hervorgerufen werden.

Zur Analyse löste man einerseits Proben von etwa 50 mg im CO_2 -Strom in 20%iger Salzsäure und bestimmte das Volumen des

entwickelten Wasserstoffes in einem Nitrometer über Kalilauge. Darnach errechnete sich für die mit allen Vorsichtsmaßnahmen dargestellten Präparate ein Gehalt von 94—98% an freiem Sc-Metall. Zur Kontrolle wog man den Löserückstand; die Summe seines Gewichtes und desjenigen des freien Sc-Metallcs stimmten innerhalb 1—2% mit der Einwaage überein. Andererseits behandelte man Proben von etwa 200 mg nach der Vorschrift von OTIS und HANDY¹⁾ zur Bestimmung von Si in Al-Legierungen. Der Si-Gehalt ergab sich bei verschiedenen Proben zu 0,3—0,5%. Im Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure wurde kolorimetrisch der Fe-Gehalt ermittelt; er betrug meist 0,2—0,5%. Mg, Zn und W (vgl. S. 58) konnten in keinem Falle nachgewiesen werden; andere wesentliche Verunreinigungen dürften nach der Art des Darstellungsganges ausgeschlossen sein.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes brachten wir Metallproben in der S. 60 beschriebenen Anordnung (Magnesiatiegel in evakuiertem Pythagorasrohr) im Tammannofen auf verschiedene Temperaturen. Erst nach Erhitzung auf etwa 1450° C schienen die Präparate geschmolzen gewesen zu sein. Doch wäre es denkbar, daß der Schmelzpunkt tatsächlich tiefer läge und die schwammartige Sinterstruktur durch den als Gerüst dienenden Oxydgehalt bis über den Schmelzpunkt aufrecht erhalten worden wäre. Deshalb wurden kleine Metallsplitter in einem (mit

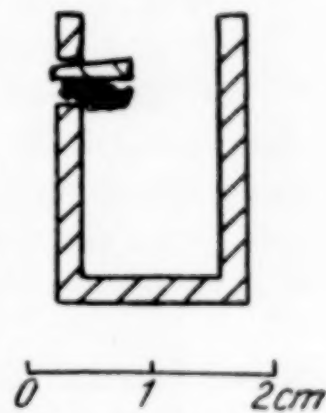


Fig. 2. Anordnung z. Schmelzpunktbestimmung

„Widia“-Metall gebohrten) Loch in einem Magnesiatiegel mit einem kleinen Magnesiakeil so festgeklemmt (vgl. Fig. 2), daß ein Teil des Metallsplitters nicht unterstützt war. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pt/PtRh-Thermoelement, dessen Lötstelle sich wenige Millimeter neben der Metallprobe befand. Aber auch bei dieser Anordnung trat erst bei etwa 1400° C eine Formänderung bzw. völliges Herabschmelzen des Metalles ein. Der Schmelzpunkt dürfte demnach annähernd bei 1400° C liegen; das Scandium schließt sich also in dieser Hinsicht dem Y und Ti näher an als dem Ca und Al (vgl. Tabelle 1).

Bei einstündigem Erhitzen auf 1400—1450° C unter einem Druck von etwa $\frac{1}{1000}$ mm Hg gingen stets einige Milligramm Sc flüchtig. Versuche, auf Grund dieser Beobachtung unsere Metallpräparate

¹⁾ Vgl. Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen usw. Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses des Vereins Deutscher Metallhütten- und Bergleute. Berlin 1931, S. 11.

durch Sublimation weiter zu reinigen, sind noch nicht zum Abschluß gelangt.

Die Dichte bestimmten wir an 2 Präparaten bei 25° unter Petroleum. Eine bei ~1450° geschmolzene Probe mit nur 80% freiem Sc-Metall ergab die Dichte 3,3₀. Korrigiert man für den Oxydgehalt [Dichte des Sc₂O₃: 3,89¹⁾], so resultiert für das reine Metall $d = 3,1_8$. Eine zweite, bessere Probe, die laut H₂-Bestimmung²⁾ 98,4% freies Metall³⁾ enthielt, ergab nach dem Sintern bei ~1250° C die Dichte 3,0₅, die nach dem Schmelzen bei 1450° C etwas anstieg auf 3,0₈. Als wahrscheinlichsten Wert nehmen wir $d = 3,1$ an. Das Atomvolumen ergibt sich daraus zu 14,5 cm³, d. h. nahe gleich dem von W. BILTZ¹⁾ zu 15 cm³ geschätzten Werte.

¹⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934.

²⁾ Dabei hinterblieb 1,8% Löserückstand; vgl. S. 61.

³⁾ Berechnet als Sc-Metall. Das ist nicht ganz korrekt, da die Probe laut einer nach S. 61 ausgeführten Analyse 0,3% Si und 0,9% Fe enthielt. Da diese Beimengungen beim Lösen der Probe in Salzsäure relativ weniger Gas entwickeln als Scandium (Fe wegen seines höheren Äquivalentgewichtes; Si, weil es nur teilweise in SiH₄ übergeht), ist der Gehalt der Probe an freiem Metall insgesamt etwas größer als 98,4%; der Gehalt an freiem Scandium-Metall beträgt also 97–98%. — Der Fe-Gehalt war bei dieser Probe etwas höher als gewöhnlich, weil der bei der Elektrolyse benutzte Graphittiegel etwas stärker verunreinigt war.

Freiburg i. Br., Chemisches Universitätslaboratorium, anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1936.

Über den Paramagnetismus im System Natrium-Quecksilber

VON WALTER FRANKE UND HELMUT KATZ

Mit einer Figur im Text

1. Einleitung. Wie man heute weiß, zeigen Stoffe, die magnetisch nicht kompensierte Elektronen besitzen, Paramagnetismus¹⁾, und zwar darf man rechnen, daß für jedes ungepaarte Elektron die paramagnetische Suszeptibilität bei Zimmertemperatur den Betrag $+1260 \cdot 10^{-6}$ erreicht.

Eine noch ungeklärte Frage ist es, in welcher Form das Element Natrium im System Natrium-Quecksilber vorliegt. Wir haben versucht, durch magnetische Messungen darüber Aufschluß zu erhalten. Falls Natriumamalgam als Lösung von Natriumatomen in Quecksilber aufzufassen ist, müßte, für Natrium umgerechnet, Paramagnetismus von der obigen Größenordnung gefunden werden. Vom Natriumdampf ist bekannt, daß sein magnetisches Moment einem BOHR'schen Magneton entspricht²⁾.

Die thermische Analyse des Systems Natrium-Quecksilber hatte ergeben, daß außer den reinen Metallen 7 Phasen vorhanden sind, die ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach bemerkenswerterweise sämtlich eine ungerade Anzahl Natriumatome enthalten³⁾. Eine Besonderheit war im Bereiche sehr geringen Natriumgehaltes gefunden worden. Bei der Elektrolyse von Natriumamalgam mit mehr als 2% Natrium reichert sich das Natrium an der Kathode, bei weniger als 2% an der Anode an⁴⁾.

Es sollte nun geprüft werden, ob durch die magnetische Untersuchung eine Bestätigung oder Erweiterung der vorhandenen Kenntnisse erlangt werden kann.

2. Präparatives. Zur Darstellung wurde Natrium p. a. Merck und im Vakuum destilliertes Quecksilber verwandt. Eine gewogene Probe Natrium wurde unter reinem Stickstoff (Osram) geschmolzen und die berechnete Menge Quecksilber zugetropft.

Das Meßröhrchen wurde direkt aus dem Reaktionskolben gefüllt. Dazu wurde der Kolben mit der Ölpumpe evakuiert und das Meßröhrchen in das ge-

¹⁾ Dies gilt auch für Verbindungen, die eine gerade Anzahl Elektronen enthalten können, vgl. dazu R. KUHN, H. KATZ u. W. FRANKE, Naturwiss. 22 (1934), 809.

²⁾ J. B. TAYLOR, Physic. Rev. [2] 28 (1926), 576; Chem. Zbl. 1927 I, 244.

³⁾ A. SCHÜLLER, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 385.

⁴⁾ R. KREMANN, Monatsh. 56 (1930), 35.

schmolzene Amalgam eingetaucht. Beim Einlassen von Stickstoff stieg das Amalgam in dem Rohre hoch und ergab eine ausgezeichnete dichte Füllung.

Zur Analyse wurde die Substanz in Glaskügelchen eingewogen, mit reinem oder wasserhaltigem Alkohol zersetzt, und das gebildete Natriumhydroxyd durch Titration bestimmt.

3. Meßverfahren. Die im Heidelberger Kaiser-Wilhelm-Institut mehrfach angewandte Wägemethode¹⁾ wurde auch in diesem Falle benutzt. Durch die Trennwand in der Mitte des Meßrohres wird erreicht, daß an den für die Messung in Betracht kommenden Stellen keine Luft zutreten kann und die Oberfläche stets rein bleibt. Die für die Ausrechnung notwendigen Dichten entnahmen wir durch Interpolation aus den in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN²⁾ angegebenen Werten.

4. Ergebnisse (bei 20° C).

Probe	Gew.-% Na	Spezifische Suszeptibilität des Amalgams · 10 ⁺⁶	Spezifische Suszeptibilität des Natriums · 10 ⁺⁶	Atomare Suszeptibilität des Natriums · 10 ⁺⁶
1	(reines Hg)	- 0,17 ³⁾	—	—
2	21,0	0,00	+ 0,64	+ 14,7
3	31,7	+ 0,09	0,65	15,0
4	41,7	0,18	0,67	15,4
5	49,6	0,24	0,66	15,2
6	59,9	0,33	0,66	15,2
7	83,4	0,52	0,66	15,2
8	90,0	0,59	0,67	15,4
9	95,8	0,58	0,61	14,0
10	(reines Na)	—	0,51 ⁴⁾	11,7

In der beigegebenen Tabelle sind in der Reihe 3 die gemessenen Werte für die spezifische Suszeptibilität des Amalgams eingetragen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der WIEDEMANN'schen Mischungsregel: $\chi_{\text{Amalgam}} = c \cdot \chi_{\text{Na}} + (1 - c) \chi_{\text{Hg}}$, in der die spezifische Suszeptibilität des Amalgams gemessen wurde und die des Quecksilbers als konstant bleibend angenommen wurde. Aus den für die spezifische Suszeptibilität des Natriums danach errechneten Werten ergeben sich durch Multiplikation mit dem Atomgewicht die in der letzten Spalte angeführten Werte für die Suszeptibilität je Atomgewicht („Grammatom“) Natrium.

Der Betrag der Suszeptibilität des reinen Natriummetalls mit $11,7 \cdot 10^{-6}$ erfährt durch den Zusatz von Quecksilber nur eine geringe

¹⁾ H. KATZ, Z. Physik 87 (1933), 238.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Auflage I, 593.

³⁾ E. VOGT, Chem. Zbl. 1935 I, 2504: Hg - $0,168 \cdot 10^{-6}$.

⁴⁾ J. C. M. LENNAN, R. RUEDY u. E. COHN, Chem. Zbl. 1927 II, 2650: Na + $0,59 \cdot 10^{-6}$.

Erhöhung, und zwar liegt der Wert zwischen 90 und 21 Gew.-% Natrium fast gleichbleibend in der Nähe von $15 \cdot 10^{-6}$. In diesem Gebiet sind nach der thermischen Analyse Natrium, Na_3Hg (25,7% Na) und Na_5Hg (22,5% Na) z. T. nebeneinander als Phasen vorhanden. Die Veränderung in der Zusammensetzung des Phasengemisches macht sich im magnetischen Diagramm demnach nicht bemerkbar. Bei niedrigeren Natriumgehalten ist die Genauigkeit der magnetischen Messung zu gering, um in diesem interessanten Teile Aussagen machen zu können.

Aus den erhaltenen Meßwerten ist zu folgern, daß der verhältnismäßig kleine Paramagnetismus des Natriumamalgams im wesentlichen die gleichen Ursachen wie der des metal-

lischen Natriums hat. Das Natrium ist also überwiegend nicht in Form von Atomen im Quecksilber gelöst, sondern der Zustand ist ähnlich wie der von hochprozentigen Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak¹⁾ oder von Thallium in Quecksilber. Von diesen beiden Fällen wurde berichtet²⁾, daß die Lösungen zwar Paramagnetismus besitzen, der Betrag aber viel geringer ist als zu erwarten war.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir für die Unterstützung durch Stipendien (1933/34), Herrn Professor R. KUHN für die Überlassung der Institutsmittel.

¹⁾ Vgl. dazu W. KLEMM, *Magnetochemie*, Leipzig 1936, S. 141.

²⁾ N. W. TAYLOR u. G. N. LEWIS, *Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A.* 11 (1925), 456; *Chem. Zbl.* 1925 II, 2047.

Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Institut, Institute für Chemie und Physik.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1936.

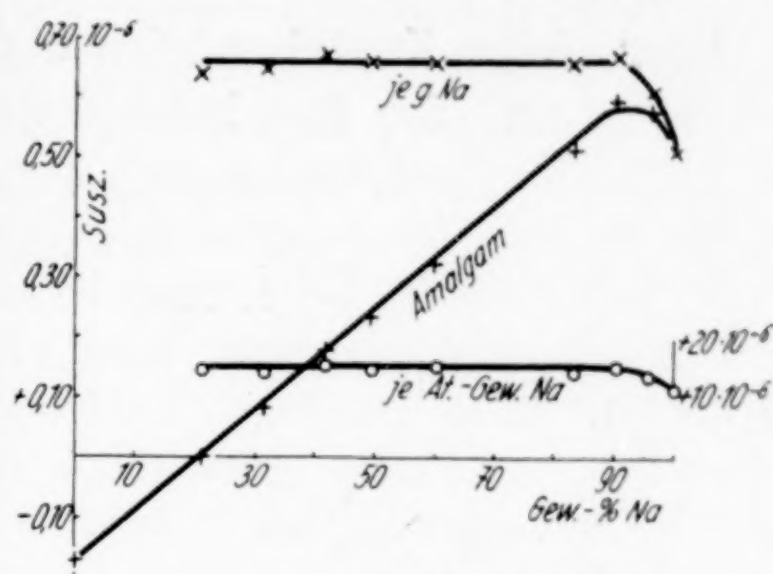


Fig. 1. Verlauf der Suszeptibilität im System Na-Hg

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 12.
Über einige Kristallreaktionen des Rheniumtrichlorids
und der Rheniumchlorwasserstoffsäure

VON W. GEILMANN UND FR. W. WRIGGE

Mit 12 Figuren im Text

A. Rheniumtrichlorid

Rheniumtrichlorid bildet beim Lösen in Salzsäure die Säure HReCl_4 ¹⁾. Diese bildet mit Rubidium- bzw. Caesiumchlorid und einer Reihe organischer Basen hinreichend schwer lösliche und dabei gut kristallisierende Salze, die zum mikrochemischen Nachweis geeignet sind.

1. Rubidium-Rheniumtrichlorid RbReCl_4 ²⁾. Auf Zusatz eines Körnchens Rubidiumchlorid erfolgt in nicht zu verdünnten salzsauren Lösungen von ReCl_3 sofortige Ausscheidung des Salzes um das in Lösung gehende Reagens. In sehr verdünnten Lösungen treten beim Eindunsten am Rande des Probetropfens gute, aber oft sehr kleine Einzelkristalle auf; sie sind wegen ihrer roten Farbe auch neben reichlich ausgeschiedenem Rubidiumchlorid leicht aufzufinden. Die Kristalle von RbReCl_4 gehören dem rhombisch-holoedrischen System an, sie zeigen mäßig starken Dichroismus von Rot nach Rotgelb (rot \perp zu c) und gerade Auslöschung. Aus konzentrierteren Lösungen von HReCl_4 scheiden sich vorwiegend Durchkreuzungszwillinge und Sternchen neben größeren prismatischen Einzelkristallen mit Pyramidenflächen ab (Fig. 1 b, Vergr. 80). Die aus verdünnten Lösungen entstehenden flächenreichen Einzelkristalle (Fig. 1 a, Vergr. 450fach) zeigen Kombinationen von Prismen verschiedener Stellung, Pyramiden und Pinakoide nebst Basisflächen. In Probetropfen mit 10 γ ReCl_3 erfolgt sofortige Kristallausscheidung, in solchen mit 1 γ ReCl_3 tritt sie erst beim Eindunsten auf.

2. Caesium-Rheniumtrichlorid CsReCl_4 ²⁾. Caesiumchlorid bewirkt auch in verdünnteren Lösungen sofortige Ausscheidung dunkelroter, dem beschriebenen Rubidiumsalze isomorpher Kristalle.

¹⁾ FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 372.

²⁾ W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 144.

jedoch treten anstatt der prismatischen Formen vorwiegend gut ausgebildete Bipyramiden auf. Da die Kristalle meistens sehr klein ausfallen ist es zweckmäßig, das feste Reagens zum heißen Probetropfen zu geben. In Tropfen mit 5 γ ReCl_3 erscheinen auf Zusatz von CsCl sofort Kristalle; in solchen mit 0,2 bis 0,5 γ Rheniumtrichlorid jedoch erst beim langsamen Eindunsten (Fig. 2a u. b).

3. Pyridin-Rheniumtrichlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHReCl}_4^1$). Festes Pyridinhydrochlorid bzw. ein Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung fällt aus heißer salzsaurer ReCl_3 -Lösung beim Erkalten gut ausgebildete blutrote Kristalle. In Tropfen mit mehr als 10 γ ReCl_3 entstehen große Wachstumsformen (Fig. 4, Vergr. 45 bzw. 80), unterhalb von 5 γ ReCl_3 erscheinen vorwiegend Einzelkristalle auf Impfstriichen (Fig. 3, Vergr. 90). Solche und verdünntere Lösungen werden nicht spontan gefällt, sondern die Kristalle erscheinen erst beim Kratzen des Objektträgers bzw. beim langsamen Eintrocknen des Tropfens. 2 bis 2,5 γ ReCl_3 sind gerade noch erkennbar. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an (pseudo-hexagonal) und sind meistens tafelig nach der Basis ausgebildet, so daß Formen mit sechseitigem Querschnitt entstehen. Neben der Basis treten seitliche Pinakoide und Prismenflächen auf. Da Wachstumsformen parallel der Basis ausgebildet werden, erscheinen sie entweder in langgezogenen Sechsecken mit scharf hervortretenden Diagonalen (Fig. 4a) oder in sechsstrahligen Sternen.

Recht charakteristisch ist der sehr stark ausgeprägte Dichroismus von Hellgelb nach Blutrot. Die Kristalle zeigen durchweg gerade Auslöschung, nur bei besonders günstig gelegenen ist schiefe Auslöschung (etwa 28° zur a -Achse) zu beobachten.

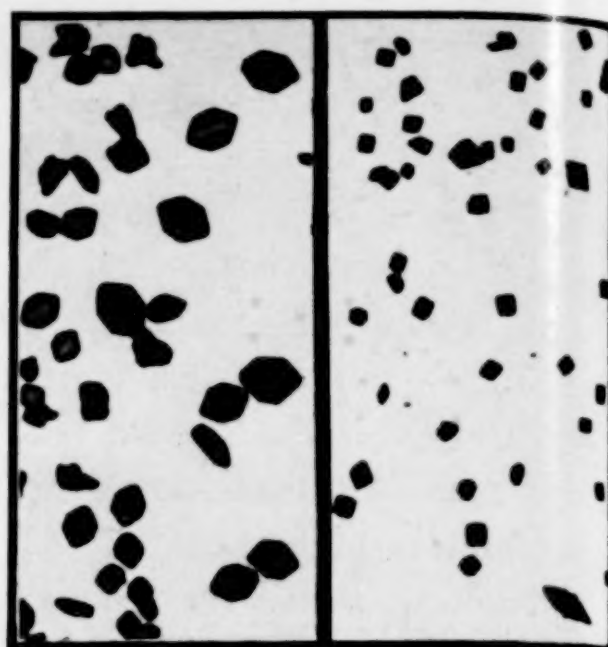
4. Chinolin-Rheniumtrichlorid. Festes Chinolinchlorhydrat verhält sich gegen ReCl_3 -Lösungen wie Pyridinchlorhydrat und scheidet der Pyridinverbindung isomorphe blutrote Kristalle ab, jedoch ist das Reaktionsprodukt relativ leicht löslich, so daß im Tropfen mit weniger als 5 γ ReCl_3 , auch beim Eindunsten, keine brauchbaren Reaktionen mehr erhalten werden.

5. Acridin-Rheniumtrichlorid. Festes Acridinhydrochlorid fällt aus heißen, nicht zu verdünnten Lösungen von ReCl_3 orangerote Sternchen, Kreuze und Wachstumsformen (Fig. 5b). In verdünnten Lösungen scheiden sich erst beim Kratzen des Objektträgers oder beim Eindunsten einfache Stäbchen und Kreuze ab (Fig. 5a). Die Grenze des Nachweises liegt bei 0,2 bis 0,5 γ ReCl_3 .

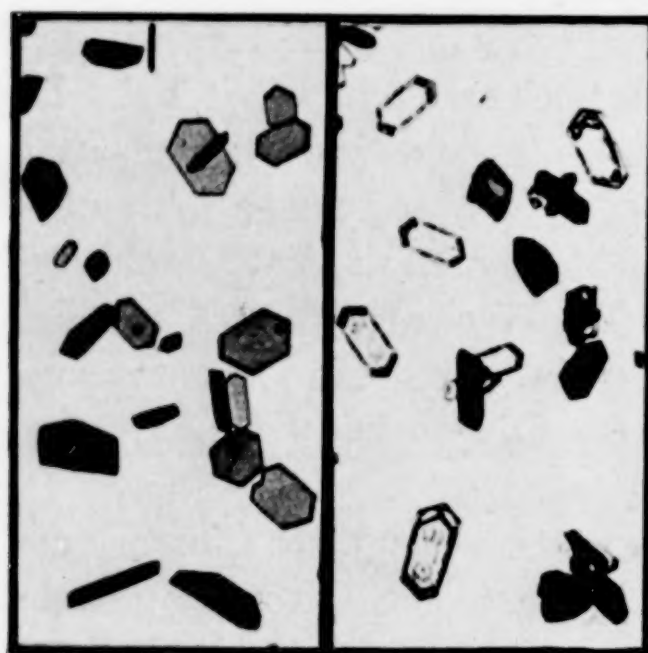
¹) I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 176.



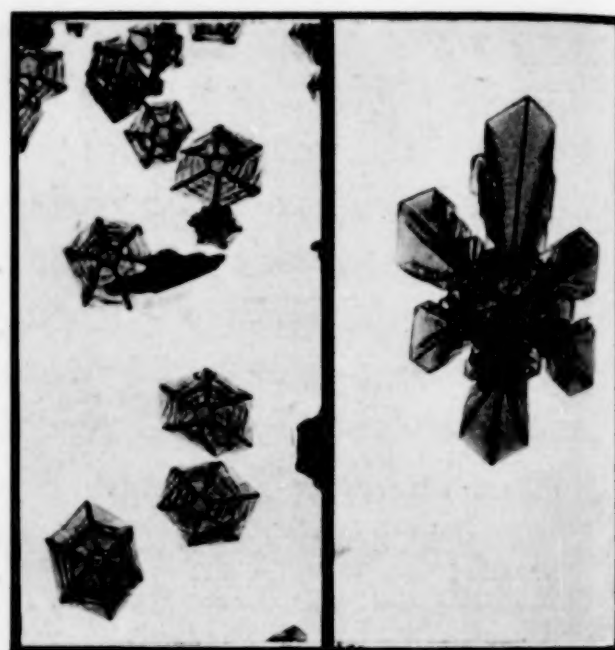
450 \times *a* *b* 80 \times
Fig. 1 Rubidium-Rheniumtrichlorid



a *b*
Fig. 2. Caesium-Rheniumtrichlorid



90 \times *a* *b* 90 \times
Fig. 3 Pyridin-Rheniumtrichlorid



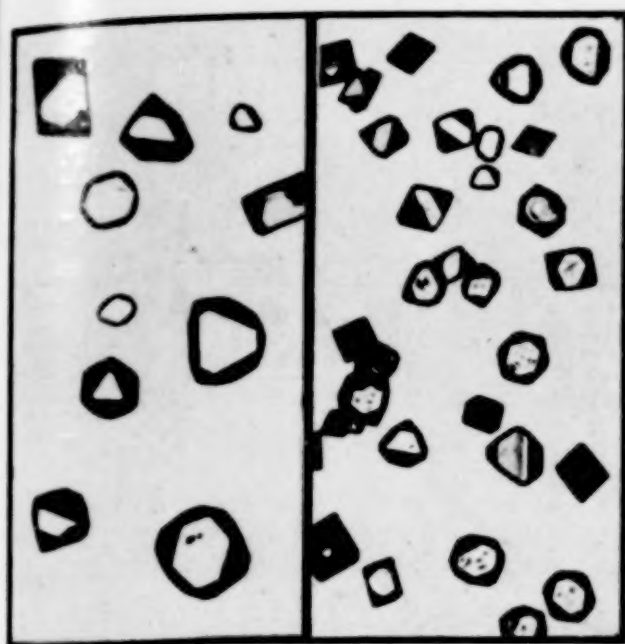
80 \times *a* *b* 45 \times
Fig. 4



100 \times *a* *b* 100 \times
Fig. 5. Acridin-Rheniumtrichlorid



100 \times *a* *b* 150 \times
Fig. 6. Bruzin-Rheniumtrichlorid



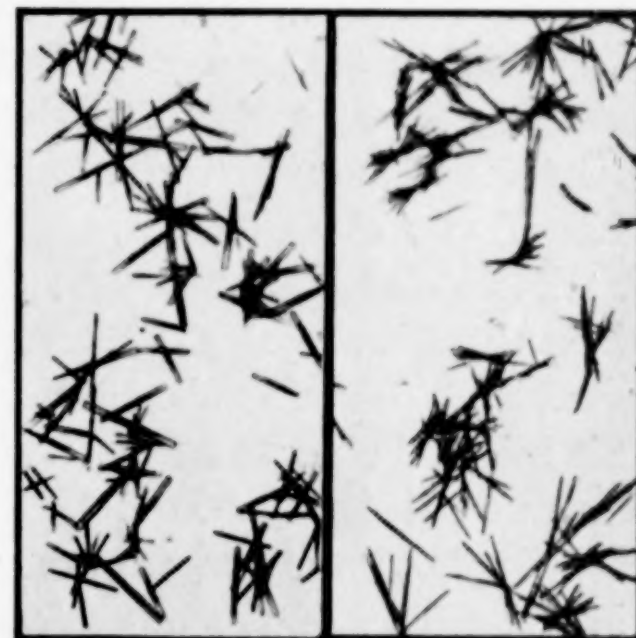
80 × *a* *b* 80 ×
Fig. 7. Kalium-Rheniumhexachlorid



70 × *a* *b* 120 ×
Fig. 8. Rubidium-Rheniumhexachlorid



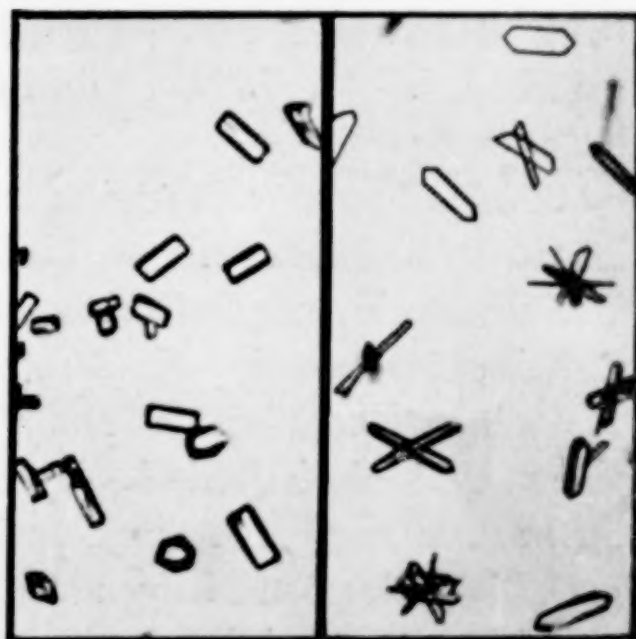
60 × *a* *b* 60 ×
Fig. 9. Acridin-Rheniumhexachlorid



80 × *a* *b* 120 ×
Fig. 10. Trypaflavin- Oxychinolin-
Rheniumhexachlorid



80 × *a* *b* 80 ×
Fig. 11. Tetron-Rheniumhexachlorid



480 × *a* Tetron- *b* Bruzin- 190 ×
Fig. 12. Rheniumhexachlorid

Die schwach von hellgelb nach rot dichroitischen Kristalle gehören wahrscheinlich dem monoklinen System an. Einzelne Kristalle sind tafelig nach der Basis entwickelt und zeigen meistens ein seitliches Pinakoid. Die Nadeln löschen fast alle gerade aus, nur bei wenigen besonders günstig liegenden ist schiefe Auslöschung (Auslöschungsschiefe etwa 28° gegen die a -Achse) zu beobachten.

6. Anilin-Rheniumtrichlorid. Durch Anilinhydrochlorid wird eine leicht lösliche Verbindung in tief dunkelroten Kristallen abgeschieden.

Schon Tropfen mit 5γ ReCl_3 ergeben, selbst beim Eindunsten keine brauchbare Reaktion mehr. In sehr konzentrierter Lösung entstehen fast nur große Zerrformen, in mäßig konzentrierten Lösungen dagegen gut ausgebildete Prismen mit Pyramidenflächen.

7. Bruzin-Rheniumtrichlorid. In nicht zu verdünnten kalten Lösungen wird durch Bruzinhydrochlorid ein flockiger Niederschlag gefällt, der aus sehr feinen verfilzten Nadelchen besteht. Erfolgt die Fällung in verdünnter und heißer ReCl_3 -Lösung durch ein Körnchen festes Reagens, so scheiden sich größere und gut ausgebildete Nadeln, Kreuze und Sternchen ab. In Lösungen passender Konzentration werden größere sechseckige, tafelförmige Kristalle abgeschieden (Fig. 6b), die unter Umständen langgestreckt sind (Fig. 6a). Sie zeigen durchweg gerade Auslöschung und einen starken Dichroismus von Hellgelb nach Rot.

In Tropfen mit mehr als 50γ ReCl_3 erhält man, auch bei Fällung in der Wärme, fast nur verfilzte Nadeln. Gut ausgebildete Einzelkristalle geben Tropfen mit $10\text{--}20\gamma$ ReCl_3 bei der Fällung in der Wärme, 5γ ReCl_3 ergeben nur Kristallabscheidungen bei Eindunsten und auf Impfstrichen. Die Grenze des Nachweises liegt bei etwa $0,5\gamma$ ReCl_3 , hier entstehen beim Eintrocknen noch wenige rötlich gefärbte Nadeln, die aber schwierig in dem auskristallisierten Reagens zu erkennen sind.

Keine bzw. für den mikrochemischen Nachweis infolge zu großer Löslichkeit unbrauchbare Kristallfällungen wurden erhalten mit Kaliumchlorid, Trypaflavin, 8-Oxychinolin, Hexamethylentetramin, Coffein, Theobromin, Kupferon, Tetron u. a.

Einen Überblick der Empfindlichkeit der durchgeprüften Reaktionen gibt die Tabelle 1. Die Versuche sind mit Probetropfen von 10 bzw. 20 mm^3 und eingeführtem festen Reagens durchgeführt.

Die geringsten Mengen von ReCl_3 (etwa $0,5\gamma$) sind mit Caesiumchlorid oder Acridin- bzw. Bruzinhydrochlorid nachweisbar. Be-

deutend weniger empfindlich sind die Reaktionen mit Rubidiumchlorid und Pyridinhydrochlorid, jedoch sind die beiden letzten für den Nachweis etwas größerer ReCl_3 -Mengen (etwa 3—5 γ und mehr) vorzüglich geeignet infolge der Ausscheidung größerer und damit leichter erkennbarer Kristalle.

Tabelle 1

Die Empfindlichkeit einiger Mikroreaktionen der HReCl_4

Konzentration der Lösung				Reagens						
Volumen mm ³	‰ ReCl_3	entsprechend		RbCl	CsCl	Acridin- hydro- chlorid	Bruzin- hydro- chlorid	Pyridin- hydro- chlorid	Anilin- hydro- chlorid	Chinolin- hydro- chlorid
		γReCl_3	γRe							
20	0,10	20	12	3—4	4—5	5	4	4—5	2	2
10	0,10	10	6	2—3	3—4	4	4	3	2	1
10	0,05	5	3	2	3	3	3—4	1—2	1	1
20	0,02	4	2,5	1—2	2	2—3	3	1	1	—
10	0,02	2	1,2	1	1—2	2	2	(1)	—	—
20	0,005	1	0,6	—	1	1—2	1—2	—	—	—
10	0,005	0,5	0,3	—	1	1	1	—	—	—
10	0,0025	0,25	0,15	—	—	(1)	(1)	—	—	—

Es bedeutet:

- 1: Beim Eintrocknen sind noch sicher Kristalle erkennbar;
- 2: die Kristallabscheidung erfolgt beim Einengen und auf Impfstreichen;
- 3: am Rande und beim Kratzen entstehen sofort gut ausgebildete Kristalle;
- 4: neben Einzelkristallen treten bereits Wachstumsformen auf;
- 5: vorwiegend Wachstumsformen, daneben auch gute Einzelkristalle.

B. Rheniumchlorwasserstoffsäure

1. K_2ReCl_6 ¹⁾. Trotz seiner relativ leichten Löslichkeit eignet sich das K_2ReCl_6 vorzüglich zum Nachweis in konzentrierteren Lösungen, da durch genügenden Überschuß an KCl die Löslichkeit so weit herabgedrückt wird, daß Lösungen mit 0,2‰ K_2ReCl_6 sofort oder beim Kratzen des Objektträgers gefällt werden. In verdünnteren Lösungen erfolgt die Ausscheidung von Kristallen erst beim Eindunsten; jedoch sind sie zwischen den farblosen KCl-Krusten mit Leichtigkeit zu erkennen, so daß Gehalte von 0,01‰ K_2ReCl_6 noch sicher nachweisbar sind.

K_2ReCl_6 scheidet sich in gelbgrünen Oktaedern aus, gelegentlich auch mit Kombinationsformen (Fig. 7), die erhebliche Größe annehmen, wenn die Fällung durch Eintragen von festem KCl in den heißen Probetropfen ausgeführt wird oder die Ausscheidung der Kristalle bei langsamem Eindunsten des Tropfens erfolgte.

2. Rb_2ReCl_6 ²⁾. Die durch Rubidiumchlorid gefällten Kristalle sind dem Kalisalz isomorph, jedoch infolge ihrer geringeren Löslich-

¹⁾ E. ENK, Ber. 64 (1931), 791.

²⁾ F. KRAUSS u. H. DÄHLMANN, Ber. 65 (1932), 877.

keit bedeutend kleiner. Gut erkennbare Oktaeder (Fig. 8b) werden nur beim Eintragen von festem RbCl in die heiße, genügend verdünnte Probelösung erhalten. In konzentrierteren Lösungen kommen daneben, besonders um das eingeführte Reagens, Wachstumsformen, hauptsächlich drei- und sechsstrahlige Sternchen (Fig. 8a), zur Abscheidung. Die größeren Einzelkristalle zeigen eine deutliche gelbgrüne Farbe, die Wachstumsformen und kleinen Kristalle sind dagegen ganz blaßgrün, beinahe farblos. In Lösungen mit 0,01% K_2ReCl_6 erfolgt sofort bzw. auf einem Impfstrich Ausscheidung gut erkennbarer Kristalle; in verdünnteren Lösungen tritt sie beim Eindunsten auf. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit in einem Probetropfen von 25 mm^3 liegt bei einer Konzentration von 0,002% KReCl_6 , entsprechend $0,5 \gamma$; jedoch sind die kleinen Kristalle nur bei rund 300facher Vergrößerung zu erkennen.

3. Cs_2ReCl_6 . Die durch CsCl aus der heißen Probelösung gefällten Kristalle gleichen vollständig dem Rubidiumsals. Sie sind erheblich kleiner und die Neigung zur Bildung von Wachstumsformen (feine drei- und sechsstrahlige Sternchen) ist noch stärker ausgeprägt. Lösungen mit 0,1% K_2ReCl_6 ergeben noch vorwiegend Wachstumsformen. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei 0,002% K_2ReCl_6 , wo auf einem Impfstrich sofort feine, auch bei 300facher Vergrößerung nur schlecht erkennbare Kristalle ausfallen.

4. Acridin. Acridin in salzsaurer Lösung ergibt einen recht schwer löslichen Niederschlag, der aus großen fiederartigen Wachstumsformen und Kristallskeletten besteht, sobald etwas konzentriertere Lösungen vorliegen (Fig. 9b). In verdünnteren Lösungen werden einfachere Formen abgeschieden (Fig. 9a). Gut ausgebildete Kristalle erscheinen eigentlich nur bei der Fällung heißer, sehr verdünnter Lösungen. Es bilden sich dann sehr kleine, rautenförmige Kristalle. Fast sämtliche Einzelkristalle zeigen schiefe Auslöschung und schwachen Dichroismus von Blaßgrün nach Gelblichgrün.

5. Trypaflavin. Das 3,6-Diamino-10-methyl-Acridin (Trypaflavin) fällt in der salzsauren Lösung Nadeln und Büschel aus. Die Nadeln sind dichroitisch von Gelb nach Braunrot und zeigen gerade Auslöschung. Wird die Fällung in heißer Lösung ausgeführt, so werden recht große Kristalle erhalten (Fig. 10a). Die verdünnten Lösungen zeigen Übersättigung, so daß eine Kristallbildung erst auf Impfstrichen erfolgt.

In Lösungen mit 0,1% K_2ReCl_6 und mehr erscheinen auf Zusatz des Reagenzes sofort feine Nadeln und Büschel, in verdünnteren

Lösungen erfolgt die Ausscheidung einzelner Nadeln erst beim Kratzen des Glases. Die untere Grenze des Nachweises liegt bei einem Gehalte von 0,01—0,02% K_2ReCl_6 , so daß als kleinste, gerade sicher erkennbare Menge 3—8 γ K_2ReCl_6 entsprechend 1,5 bis 3 γ Re gelten.

6. Nitron¹⁾. Durch Nitronacetatlösung werden selbst sehr verdünnte schwefelsaure Kaliumrheniumchloridlösungen gefällt. Ausgeschieden wird ein feiner Niederschlag, der keine Kristallform erkennen läßt. Bei 750facher Vergrößerung beobachtet man kugelförmige, optisch isotrope Gebilde. Nach einiger Zeit verschwinden sie, und es bilden sich an ihrer Stelle Kristallbüschel und Nadeln. Diese Umwandlung erfolgt mitunter sehr langsam, so daß die Fällung mit Nitron als Kristallreaktion unbrauchbar ist. In Lösungen mit 0,005% K_2ReCl_6 erfolgt auf Zusatz von Nitron sofort eine opaleszierende Fällung, in solchen mit 0,05% sogar ein dicker, käsiger Niederschlag.

7. Tetron. Bereits früher konnte gezeigt werden, daß das N,N'-Tetramethyl-o-Tolidin, kurz Tetron genannt, zur quantitativen Bestimmung der H_2ReCl_6 neben $HReO_4$ geeignet ist²⁾. Die salzsaure Lösung der Base ist auch zum mikrochemischen Nachweis recht brauchbar, wenn zum heißen salzsauren Probetropfen ein wenig der Reagenzlösung gegeben wird. In konzentrierten Lösungen erfolgt sofort die Abscheidung farnkrautähnlicher Wachstumsformen (Fig. 11a). In verdünnteren Lösungen (0,05% K_2ReCl_6 und weniger) tritt die Ausscheidung erst beim Erkalten und unter Umständen erst nach Kratzen des Objektträgers ein. Auf dem Impfstrich scheiden sich sofort feine Nadeln ab, die aber nach kurzer Zeit ebenfalls Wachstumsformen bilden (Fig. 11b). Nur in sehr verdünnter Lösung (0,005% und weniger) entstehen am Impfstrich sehr kleine, einfache Nadeln und Stäbchen, die zu H-Formen auswachsen. Wirklich gut ausgebildete Einzelkristalle sind sehr klein; es sind entweder dünne Nadeln oder flache, rechteckige Prismen, die gerade Auslöschung zeigen (Fig. 12a). Die Muttersubstanz des Tetrons des o-Tolidin ist ebenfalls zum mikrochemischen Nachweis der H_2ReCl_6 brauchbar, jedoch ist die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich geringer. In Lösungen mit 0,1% K_2ReCl_6 und mehr werden durch ein Tröpfchen der salzsauren Lösung der Base blaßgrüne Nadeln und Nadelbüschel gefällt. In verdünnteren Lösungen erfolgt die Ausscheidung von

¹⁾ I. u. W. NODDACK, Das Rhenium, 65. L. Voss, Leipzig 1933.

²⁾ W. GEILMANN u. L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. 213 (1933), 336.

Kristallen nur auf dem Impfstrich, abgeschieden werden dabei feine Nadeln mit gerader Auslöschung. In stärker salzsaurer Lösung werden mit weniger als 0,1% K_2ReCl_6 keine Fällungen mehr erhalten, in sehr schwach saurer liegt die Grenze dagegen bei 0,02 bis 0,01%, so daß 2—3 γ K_2ReCl_6 in 10 mm³ noch zu erkennen sind.

8. Bruzin. Brucinhydrochlorid fällt aus salzsaurer K_2ReCl_6 -Lösung eine schwer lösliche, schwach grünlich gefärbte Verbindung. Wird festes Reagens in den heißen Probetropfen eingetragen, so scheidet sich in konzentrierten Lösungen ($C > 0,1\%$ K_2ReCl_6) sofort um das Reagens eine Kruste von feinen aber langen Nadeln ab, während in einiger Entfernung zahlreiche Einzelkristalle auftreten. Aus Lösungen mit 0,01—0,1% K_2ReCl_6 werden beim Erkalten gute Einzelkristalle und einfache Durchkreuzungen abgeschieden. In noch verdünnteren Lösungen erfolgt die Kristallausscheidung erst langsam in der erkalteten Lösung auf Impfstrichen, wo sich feine Nadeln bilden, die bei etwas stärkerer Vergrößerung gut zu erkennen sind. Die Grenze des sicheren Nachweises liegt bei einer Konzentration von 0,001—0,002% K_2ReCl_6 (Fig. 12b).

Die Einzelkristalle sind vorwiegend langgestreckte sechseckige Tafeln, derbe Nadeln und einfache Prismen, gelegentlich mit Domen. Sie zeigen durchweg gerade Auslöschung und starke Polarisationsfarben.

9. 8-Oxychinolin. 8-Oxychinolin wurde bereits von HÖLEMANN zur Fällung von H_2ReCl_6 vorgeschlagen¹⁾, es eignet sich gut zum mikrochemischen Nachweis in nicht zu verdünnten Lösungen. Die Prüfung wird zweckmäßig so ausgeführt, daß zum heißen salzsaurer Probetropfen ein Tropfen der gebräuchlichen essigsauren 8-Oxychinolinlösung gegeben wird. In Lösungen mit mehr als 0,1% K_2ReCl_6 erscheinen sofort dicke, gelblich grüne Nadeln und Büschel. In verdünnterer Lösung tritt Kristallausscheidung erst beim Erkalten des Tropfens und auf Impfstrichen ein. Ausgeschieden werden anfangs feine Nadeln, die aber schnell wachsen und sich zu Büscheln und Sternen vereinigen (Fig. 10b). In Tropfen mit weniger als 0,005% K_2ReCl_6 erscheinen am Impfstrich nur wenige feine Nadeln. Die dicken Kristalle sind gelblich grün, die dünnen fast farblos; sie zeigen alle gerade Auslöschung.

10. Pyridin. Pyridinhydrochlorid fällt nur konzentrierte Lösungen. Ausgeschieden werden prismatische Kristalle, gelegentlich auch Bipyramiden und flächenreiche Formen. Die abgeschiedenen Kristalle sind schwach grünlich gefärbt und zeigen fast alle gerade

¹⁾ H. HÖLEMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 196.

Auslöschung; nur hin und wieder tritt eine Form mit schiefer Auslöschung auf. Lösungen mit 0,1% K_2ReCl_6 geben sofort keine Reaktion mehr, nach längerem Warten und häufigen Kratzen scheiden sich jedoch auf den Impfstreichen noch Kristalle ab.

11. Anilin¹⁾. Anilinhydrochlorid fällt auch nur konzentriertere Lösungen. Bei einer Konzentration von 0,1% K_2ReCl_6 unterbleibt bereits eine Kristallausscheidung. Abgeschieden werden blaßgrüne, tafelig entwickelte Kristalle mit gerader Auslöschung und lebhaften Polarisationsfarben.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der durchgeprüften Reaktionen; die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1. Verwandt wurden stets Tropfen von etwa 20 mm³.

Tabelle 2
Die Empfindlichkeit einiger Mikroreaktionen der H_2ReCl_6

Konzentration der Lösung			Reagens								
‰ K_2ReCl_6	entsprechend		K_2ReCl_6	Rb_2ReCl_6	Cs_2ReCl_6	Tetron	Acridin	Trypa- flavin	Bruzin	8-Oxy- chinolin	Pyridin
	ReCl_6 in γ	Re in γ									
1,00	168,0	78	2	5	5	5	5	5	5	5	5
0,50	84,0	39	2	5	5	5	5	5	4	4—5	3
0,20	33,60	15,6	2	4—5	4	5	5	4	4	3	3
0,10	16,80	7,8	2	4	4	5	4—5	3	3	3	2
0,05	8,40	3,9	1	4	3	4—5	4	2—3	3	2	1
0,02	3,36	1,56	1	3	3	4	3	2	2	2	
0,01	1,68	0,78	1	3	2	2—3	2		2	1	
0,005	0,84	0,39	1	1—2	2	2	1—2		1	1	
0,002	0,34	0,16		1	1	1—2	1		1		
0,001	0,17	0,08		?	?	1			?		
0,0005	0,08	0,04				?					

Caesium- und Rubidiumchlorid sind gleich leistungsfähige Reagenzien, im allgemeinen wird man die Prüfung mit RbCl vorziehen, da größere und besser erkennbare Kristalle ausfallen. Besteht die Möglichkeit, den Probetropfen eindunsten zu lassen, so eignet sich KCl ebenfalls recht gut, während für direkte Fällung die Empfindlichkeit reichlich gering ist.

Von organischen Basen sind am besten Tetron, Bruzin und Acridin, während 8-Oxychinolin nur für etwas stärkere Lösungen brauchbar ist.

C. Der Nachweis von HReCl_4 und H_2ReCl_6 nebeneinander

Auf einen besonderen Nachweis der HReCl_4 neben H_2ReCl_6 wird man vielfach verzichten können, da die charakteristische Rotfärbung

¹⁾ H. SCHMID, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 187.

der Lösung (bei einer Konzentration von 0,001% ReCl_3 in 10 cm Schichtdicke noch deutlich sichtbar¹⁾) hinreichend beweiskräftig ist. Dagegen wird der Nachweis kleiner Mengen von H_2ReCl_6 in den rotgefärbten ReCl_3 -Lösungen oft von Bedeutung und auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens gegen eine Reihe von Reagenzien mikrochemisch leicht zu führen sein.

1. Verhalten gegen KCl . In tiefroten Lösungen von ReCl_3 , die mehr als 0,1% H_2ReCl_6 enthalten, scheiden sich auf Zusatz von festem KCl um das Reagens sofort Kristalle von K_2ReCl_6 ab. In verdünnteren Lösungen erfolgt die Ausscheidung beim Eindunsten. Die Kristalle treten am schönsten in dem zuletzt verdampfenden mittleren Teil des Tropfens auf. In Lösungen mit 0,05 und 0,025% K_2ReCl_6 werden noch sehr sichere Reaktionen erhalten, so daß in einer gesättigten ReCl_3 -Lösung noch 5 γ H_2ReCl_6 (bei Verwendung von Tropfen von 20 mm³) erkannt werden können, ohne daß eine Störung durch ReCl_3 eintritt.

2. Verhalten zu RbCl und CsCl . Obwohl RbCl Lösungen von ReCl_3 und H_2ReCl_6 fällt, ist infolge der Unterschiede in Farbe, Form und Löslichkeit beider Reaktionsprodukte die Erkennung nebeneinander möglich.

Die kleinen blaßgrünen Oktaeder des Rb_2ReCl_6 sind noch in Lösungen mit 0,0025% K_2ReCl_6 neben der 100fachen Menge HReCl_4 bei etwa 200facher Vergrößerung zwischen den roten Kristallen des RbReCl_4 aufzufinden.

Das gleiche gilt bei der Verwendung von CsCl als Reagens. Auch hier ist in Lösungen mit 0,002% K_2ReCl_6 entsprechend 0,16 γ Re der Nachweis neben mehr als der 100fachen Menge HReCl_4 einwandfrei zu führen, vorausgesetzt, daß die Beobachtung des Präparates bei genügend starker Vergrößerung (300—400fach) erfolgt.

3. Verhalten zu organischen Reagenzien. Die Verwendung organischer Reagenzien ist weniger zu empfehlen, obwohl es bei genügender Erfahrung durchaus möglich ist, beide Verbindungen nebeneinander nachzuweisen. Die Schwierigkeit der Beurteilung solcher Reaktionen liegt darin, daß in den Gemischen Kristallbilder erhalten werden, die sich von denen der reinen Lösungen gleicher Konzentration weitgehend unterscheiden können. Nicht nur in den Fällen, wo das gewählte Reagens mit beiden Stoffen schwerlösliche Ver-

¹⁾ W. GEILMANN, FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Nachr. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1932, 579.

bindungen ergibt, treten diese Störungen auf, sondern auch dann, wenn ein Stoff allein nicht gefällt wird.

a) Tetron. Tetron fällt reine K_2ReCl_6 -Lösungen noch in Konzentrationen von 0,002%, während solche von $ReCl_3$ bis zu 0,5% nicht gefällt werden. Im Gemisch beider sind 0,01—0,005% K_2ReCl_6 noch sicher zu erkennen; jedoch ist die Form der abgeschiedenen Kristalle verändert und die in reiner K_2ReCl_6 -Lösung zu erreichende Empfindlichkeit wird nicht erreicht.

b) 8-Oxychinolin. 8-Oxychinolin reagiert ebenfalls nicht mit verdünnten $ReCl_3$ -Lösungen und gestattet noch in Lösungsgemischen mit 0,01—0,02% K_2ReCl_6 einen einwandfreien Nachweis neben der rund 100fachen Menge $ReCl_3$. Auch hier ist eine Änderung der auftretenden Kristallformen möglich.

c) Acridin. Obwohl Acridin mit beiden Verbindungen schwerlösliche Kristallabscheidungen ergibt, ist eine Erkennung beider Reaktionsprodukte nebeneinander durchaus möglich, das die rötlichen Nadeln der $HReCl_4$ -Verbindung neben den grünlichen Kristallen der H_2ReCl_6 -Verbindung leicht anzusprechen sind.

In Lösungen von 0,01% K_2ReCl_6 sind einwandfreie Reaktionen neben der 10—20fachen Menge an $HReCl_4$ zu erhalten. Bei noch ungünstigeren Mischungsverhältnissen tritt eine weitgehende Beeinflussung der Formen auf, so daß die Erkennung von 0,005% K_2ReCl_6 unsicher wird.

Bruzin. Obwohl Bruzin sich als außerordentlich brauchbares Reagens zum Nachweis von $HReCl_4$ und H_2ReCl_6 erweist, eignet es sich nicht zum Erkennen beider Verbindungen nebeneinander. Anscheinend erfolgt Mischkristallbildung, so daß bereits bei Anwesenheit von wenig $HReCl_4$ rosagefärbte Kristalle entstehen, die eine Deutung der Reaktion erschweren.

Der mikrochemische Nachweis von H_2ReCl_6 neben $HReCl_4$ ist daher am sichersten mittels Alkalichlorid zu führen, wo beide Kristallformen unbeeinflußt nebeneinander zu erkennen sind. Mit Hilfe organischer Reagenzien ist er jedoch nur bedingt möglich.

Zusammenfassung

Es werden einige zum mikrochemischen Nachweis von $HReCl_4$ und H_2ReCl_6 geeignete Kristallreaktionen beschrieben und ihre Leistungsfähigkeit ermittelt.

Hannover, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1937.

Magnetochemische Untersuchungen. XXIV¹⁾**Eine thermomagnetische Untersuchung der Umwandlungen im Troilit-Pyrrhotin-Gebiet des Eisen-Schwefel-Systems**

VON HAAKON HARALDSEN

Mit 7 Figuren im Text

Von verschiedener Seite²⁾ ist schon durch thermische, dilatometrische und Leitfähigkeits-Messungen nachgewiesen worden, daß das Eisensulfid zwei Umwandlungspunkte besitzt, den einen bei 130—140⁰³⁾, den zweiten bei etwa 300⁰⁴⁾. F. RINNE und H. E. BOEKE⁵⁾ geben an, daß reines, künstliches Eisensulfid (FeS) den tieferliegenden Umwandlungspunkt nicht aufweist, sondern nur Eisensulfid mit einem Überschuß an Eisen in fester Lösung. Dieser Befund wurde von E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, J. JOHNSTON und E. S. LARSEN⁶⁾ bestätigt, die bei reinem Pyrrhotin (Magnetkies) diesen Umwandlungspunkt ebenfalls nicht fanden. Doch nahmen sie an, daß die Umwandlung an und für sich stattfindet; der entsprechende Wärmeeffekt sei jedoch zu gering, um thermisch nachweisbar zu sein.

Eine thermische Analyse von H. S. ROBERTS⁷⁾ nach einer Differentialmethode hat in Übereinstimmung mit dieser Annahme eindeutig gezeigt, daß die Umwandlungen tatsächlich auch in reinem Material auftreten. Die Untersuchungen von H. S. ROBERTS umfassen die festen Lösungen von FeS (Troilit) bis etwa FeS_{1,15} (Pyrrhotin). Das auf Grund seiner Messungen aufgestellte Zustandsdiagramm ist in Fig. 1 wiedergegeben. Aus dem Diagramm ersieht man, daß die Lage des ersten Umwandlungspunktes von der Zusammensetzung der Präparate abhängig ist, während der zweite

¹⁾ XXV; vgl. LI KLEMM, dieses Heft, S. 136.

²⁾ Nähere Literaturangaben vgl. GMELIN's Handbuch der anorg. Chemie 8. Auflage. Eisen. Teil B (1930), S. 351.

³⁾ W. TREITSCHKE u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 333.

⁴⁾ R. LOEBE u. E. BECKER, Z. anorg. Chem. **77** (1912), 313.

⁵⁾ F. RINNE u. H. E. BOEKE, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 341.

⁶⁾ E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, J. JOHNSTON u. E. S. LARSEN, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 240.

⁷⁾ H. S. ROBERTS, Journ. Am. chem. Soc. **57** (1935), 1034.

Umwandlungspunkt bei allen Schwefelkonzentrationen bei 318° liegt. Außer diesen beiden, schon bekannten, Umwandlungen hat H. S. ROBERTS noch zwei neue, konzentrationsabhängige Umwandlungspunkte nachgewiesen, denen die beiden Linien *a* und *b* der Fig. 1 entsprechen.

Über die Natur aller dieser Umwandlungen kann vorläufig nichts Bestimmtes gesagt werden. G. HÄGG und I. SUCKSDORFF¹⁾ haben röntgenographische Untersuchungen an abgeschreckten, synthetischen Eisensulfidpräparaten verschiedener Zusammensetzung nach der Pulvermethode ausgeführt, ohne aber irgendwelche Veränderung im Aussehen der Diagramme feststellen zu können. Entweder lassen sich also die bei höheren Temperaturen stabilen Phasen, wenn es sich überhaupt um Phasenänderungen handelt, durch Abschrecken nicht fixieren oder aber die Umwandlungen beeinflussen das Kristallgitter nicht.

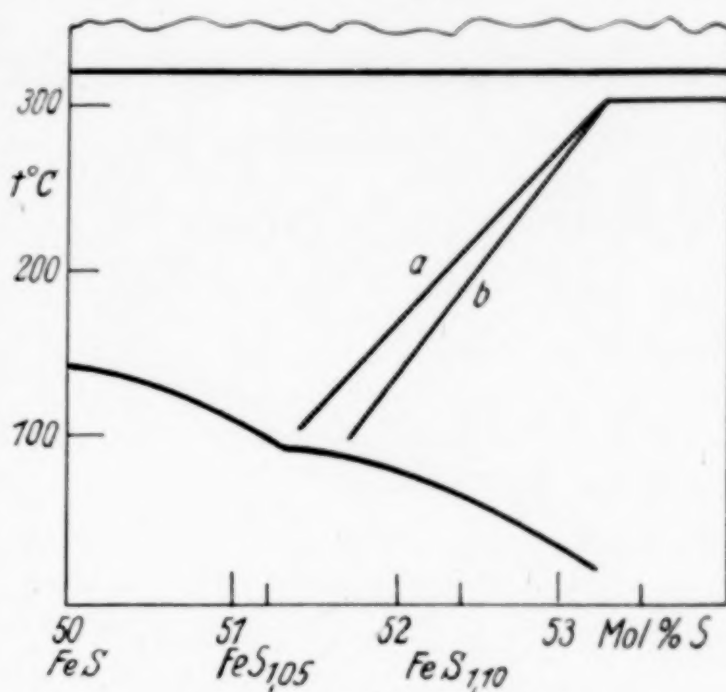


Fig. 1. Zustandsdiagramm
nach H. S. ROBERTS

Wie sich anlässlich einer Untersuchung von G. LANGMESSER²⁾ über das magnetische Verhalten des Sulfids, Selenids und Tellurids des 2-wertigen Eisens zeigte, sind die Umwandlungen des Eisensulfids im festen Zustande durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen sehr deutlich nachweisbar. In den Temperatur-Suszeptibilitätskurven treten bei den Umwandlungstemperaturen entweder scharfe Sprünge oder aber Knicke auf, die die Lage der Umwandlungspunkte viel sicherer festzulegen gestatten als die nur schwachen thermischen Effekte. Diese Beobachtung gab die Veranlassung, das thermomagnetische Verhalten von Eisen-Schwefel-Präparaten verschiedener Zusammensetzung im Hinblick auf ihre Umwandlung im festen Zustande genauer zu untersuchen, um in der Weise Material zur weiteren Klärung des Zustandsdiagramms FeS-S zu erhalten. Daß magnetische Suszeptibilitätsmessungen vorzüglich geeignet sind, Aussagen

¹⁾ G. HÄGG u. I. SUCKSDORFF, Z. phys. Chem. B, **22** (1933), 444.

²⁾ G. LANGMESSER, Staatsexamensarbeit, Danzig 1935; vgl. W. KLEMM, Angew. Chem. **48** (1935), 617.

über Umwandlungen im festen Zustande zu gestatten und so zur Ergänzung und Bestätigung der mittels anderen Methoden aufgestellten Zustandsdiagramme beizutragen, hat neuerdings vor allem G. GRUBE¹⁾ hervorgehoben.

Die vorliegende Untersuchung umfaßt im wesentlichen das Konzentrationsgebiet $\text{FeS}_{0,99}$ – $\text{FeS}_{1,10}$. Bei geringeren und größeren Schwefelkonzentrationen sind nämlich die Präparate ferromagnetisch, und es stand leider keine Einrichtung für thermomagnetische Messungen im ferromagnetischen Gebiet zur Verfügung. An solchen Präparaten wurden daher nur bei hohen Temperaturen genaue Messungen ausgeführt; bei tieferen Temperaturen mußte man sich mit orientierenden Messungen begnügen.

Das untersuchte Gebiet von $\text{FeS}_{0,99}$ bis $\text{FeS}_{1,10}$ macht natürlich nur einen kleinen Teil des Systems Eisen–Schwefel aus, nämlich das, was man bisher als das von Troilit bis zum Pyrrhotin reichende „Einphasengebiet“ betrachtete²⁾. Es wird sich zeigen, daß gerade dieses Gebiet noch viele Rätsel in sich birgt. Wesentlich einfacher sind dann die Verhältnisse im schwefelreicheren Gebiet, wo sich anschließend an den Pyrrhotin ein Zweiphasengebiet und dann schließlich bei Schwefelgehalten oberhalb $\text{FeS}_{1,93}$ wieder ein Einphasengebiet (Pyrit–Phase) findet. Zur Aufklärung der Verhältnisse im schwefelreichen Gebiet sind von R. JUZA und W. BILTZ²⁾ bereits mit Erfolg magnetische Methoden herangezogen worden.

I. Präparatives

Das für die Darstellung der Präparate verwendete Eisen erhielt man durch Reduktion von Eisenoxyd „Kahlbaum zur Analyse“ im Wasserstoffstrom. Den Wasserstoff entwickelte man in einem Kippapparat aus arsenfreiem Zink und 20%iger Schwefelsäure. Zur Reinigung leitete man ihn durch mehrere Waschflaschen, die der Reihe nach mit Bleioxyd gesättigte Kalilauge, saure und alkalische Kaliumpermanganatlösung und konzentrierte Schwefelsäure enthielten; schließlich ließ man ihn über eine glühende Kupferspirale und durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd strömen.

Die Reduktion selbst führte man durch 4–5stündiges Erhitzen bei 500 bis 650°C aus und erhitze anschließend, um ein nicht zu fein verteiltes Präparat zu bekommen, noch 2 Stunden bei 1000–1050°C. Das stark zusammengesinterte Präparat wurde in einer Achatschale zerrieben und nochmals etwa 5 Stunden bei 1000–1100°C im Wasserstoffstrom erhitzt. Man erhielt ein graues, körniges Präparat, von dessen Reinheit man sich durch Bestimmung des mit verdünnter

¹⁾ G. GRUBE, Angew. Chemie 48 (1935), 714; G. GRUBE u. C. WINKLER, Z. Elektrochem. 42 (1936), 815. Vgl. auch W. KLEMM, Magnetochemie. Leipzig 1936, S. 236ff.

²⁾ Vgl. R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 273.

Schwefelsäure freigemachten Wasserstoffs überzeugte. Die gefundenen Wasserstoffmengen entsprachen genau den theoretisch berechneten Werten.

Um den verwendeten Schwefel zu reinigen, destillierte man ihn mehrfach im Vakuum, bis die letzten Fraktionen rückstandslos verdampften.

Die Eisensulfidpräparate wurden durch Erhitzen berechneter Mengen reinen Eisens und Schwefels in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasröhren bei 1000° im elektrischen Ofen gewonnen. Das Einwiegen wurde mit größter Sorgfalt ausgeführt, da ein kleiner Unterschied in der Zusammensetzung der Präparate schon genügte, um große Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften hervorzurufen. Das Erhitzen führte man etwa 24 Stunden lang durch, um gut homogenisierte Präparate zu erhalten. Auf Vollständigkeit der Umsetzung prüfte man so, daß man das mit dem Präparat beschickte Ende des Quarzglasrohres mit einem Bunsenbrenner unter gleichzeitiger Kühlung des leeren Endes erhitze. Der event. vorhandene unverbundene Schwefel würde sich dabei in dem kalten Teil des Rohres kondensieren. Ein solches Kondensat wurde aber nie beobachtet. Eine Analyse des Präparates erübrigte sich, da die Zusammensetzung sich direkt aus der Einwaage ergab.

Bei der verwendeten Darstellungstemperatur schmelzen die Eisensulfidpräparate noch nicht. Die etwas zusammengesinterten, glänzenden Reaktionsprodukte verändern sich an der Luft nur langsam und lassen sich leicht pulverisieren. Das dabei entstandene graue Pulver erhitzte man nach dem Einfüllen in das enge Quarzglasrohr, das zur Aufnahme der Substanz für die magnetische Messung diente, nochmals 24 Stunden bei 1000° im elektrischen Ofen. Dieses nochmalige Tempern erfolgte, weil sich bei den magnetischen Messungen herausstellte, daß man bei den Präparaten $\text{FeS}_{1,00}$ bis $\text{FeS}_{1,09}$ nur durch diese Nachbehandlung zu feldstärkenunabhängigen und genau reproduzierbaren Suszeptibilitätswerten kam.

Bei diesem Erhitzen im Meßröhrchen ergaben sich im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Nur die beiden schwefelarmen Präparate ($\text{FeS}_{0,99}$ und $\text{FeS}_{0,98}$) griffen das enge, dünnwandige Quarzrohr ziemlich stark an. Während $\text{FeS}_{0,99}$ noch bei 900° zu tempern war, mußte man bei $\text{FeS}_{0,98}$ von einem Tempern im Meßrohr absehen und sich mit einem Tempern bei 900° in einem weiteren, starkwandigen Quarzrohr begnügen.

II. Die magnetischen Messungen

Die magnetischen Messungen wurden nach der Zylindermethode ausgeführt. Um bei hohen Temperaturen zu messen, schob man über die Substanz einen kleinen Ofen aus Quarzglas mit bifilarer Platindrahtwicklung.

Tabelle 1

Substanz	t °C	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\max.}$ (OERSTED)			
		1060	2050	3640	∞ bzw. Mittelwerte
FeS _{0,98}	20	610	470	—	—
	146	615	480	—	—
	250	615	480	—	—
	352	630	490	—	—
	450	620	470	—	—
FeS _{0,99}	20	24,1	22,8	22,1	21
	139	27,5	25,5	24,6	23,4
	146	36,0	34,1	33,2	32,0
	318	38,4	38,0	37,0	35,8
	337	38,6	37,8	36,9	35,8
	456	36,3	35,6	34,7	33,5
	20	22,4	21,9	21,0	20
FeS _{1,10}	20	65	45,5	37	—
	171	37	31	28	—
	191	49	43	38	—
	216	1400	—	—	—
	226	1300	—	—	—
	268	35	29	26	22
	275	21,4	20,7	20,9	20,8
	299	—	19,7	19,9	19,8
	326	—	19,8	19,9	19,9
	439	—	19,0	19,2	19,1
FeS _{1,11}	20	3640	2630	—	—
	150	3080	2080	—	—
	195	5400	—	—	—
	266	2290	—	—	—
	296	41	29	26	22
	309	20,5	20,5	20,4	20,4
	320	—	20,2	20,3	20,3
	445	—	19,4	19,6	19,5
FeS _{1,12}	286	720	470	310	—
	303	28	22	21	20,5
	306	—	20,2	19,9	20,0
	314	—	19,8	19,8	19,8
	329	—	19,6	19,7	19,7
	451	—	18,7	18,8	18,8
FeS _{1,14}	308	370	185	—	—
	317	25,1	20,7	20,0	20
	319	—	18,9	18,9	18,9
	324	—	18,8	18,7	18,7
	351	—	18,6	18,5	18,5
FeS _{1,15}	320	155	98	68	—
	321	—	—	19,3	—
	330	—	18,4	18,2	18,3
	352	—	18,0	18,0	18,0
	448	—	17,2	17,5	17,4
FeS _{1,20}	317	123	82	64	37
	329	30	21,6	18,9	17,5
	335	—	17,4	17,4	17,4
	356	—	17,1	17,1	17,1
	445	—	16,5	16,5	16,5

Auf eine Wiedergabe aller gemessenen Suszeptibilitätswerte muß hier verzichtet werden. Man hat jedoch einige Werte herausgegriffen und sie in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Hier sind erstens die bei Zimmertemperatur und für einige Präparate auch die bei den Temperaturen der festen Kohlensäure (-78°) und des flüssigen Sauerstoffs (-183°) gemessenen Werte enthalten, zweitens die Temperaturen, bei denen ausgeprägte Änderungen der Suszeptibilität beobachtet wurden, nebst den zugehörigen χ -Werten.

In Tabelle 1 sind sämtliche Präparate aufgeführt, die feldstärkenabhängige und zum Teil sehr hohe Suszeptibilitätswerte ergaben. Es sind dies die Präparate $\text{FeS}_{0,98}$, $\text{FeS}_{0,99}$ und $\text{FeS}_{1,10}$ bis $\text{FeS}_{1,20}$.

Die bei der Messung benutzten maximalen Feldstärken und die gefundenen χ -Werte findet man in den Kolonnen 3, 4 und 5. Sofern eine Extrapolation auf unendliche Feldstärke in einem $1/H$ - χ -Diagramm mit hinreichender Genauigkeit ausgeführt werden konnte, ist der entsprechende Wert in der letzten Kolonne der Tabelle angegeben. Wo bei hohen Temperaturen keine Feldstärkenabhängigkeit vorliegt, ist der Mittelwert der bei den beiden größten Feldstärken gefundenen Werte in dieser Kolonne aufgeführt.

Tabelle 2 enthält die Präparate, die bei keiner der verwendeten Temperaturen feldstärkenabhängige Magnetismuswerte aufweisen, d. h. die Präparate $\text{FeS}_{1,00}$ bis $\text{FeS}_{1,09}$. In dieser Tabelle sind deshalb nur die Mittelwerte der bei verschiedenen Feldstärken gefundenen Werte angegeben.

Tabelle 2

$\text{FeS}_{1,00}$		$\text{FeS}_{1,03}$		$\text{FeS}_{1,05}$		$\text{FeS}_{1,06}$		$\text{FeS}_{1,07}$		$\text{FeS}_{1,08}$		$\text{FeS}_{1,09}$	
$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$
20	12,3	20	14,6	20	19,2	20	19,2	20	19,2	20	18,8	20	18,6
128	16,5	103	18,9	96	20,3	103	20,2	85	19,9	112	20,0	76	19,9
137	22,3	124	22,2	110	21,0	144	21,2	162	21,5	178	21,8	197	21,9
152	23,2	329	24,9	322	23,1	151	21,4	173	21,6	186	22,0	213	25,0
325	26,3	449	23,8	450	21,9	226	21,7	224	21,6	230	21,6	217	23,0
350	26,1	20	14,9	20	19,3	324	22,6	325	22,5	259	21,6	253	21,2
457	24,7			— 78	16,5	417	22,0	452	21,6	295	21,7	275	21,2
20	12,2			— 183	13,8			20	19,0			322	21,4
— 78	11,3											440	20,6
— 183	11,1											20	18,5
												— 78	16,9
												— 183	16,9

Über die Meßergebnisse an den einzelnen Präparaten sind im folgenden einige mehr spezielle Bemerkungen zusammengestellt, wobei sich auch Angaben über die Reproduzierbarkeit finden. Diese untersuchte man bei sämtlichen Präparaten in der Weise, daß man nach den Messungen bei hohen Temperaturen das Präparat

schnell auf Zimmertemperatur abkühlte und eine erneute Messung bei dieser Temperatur durchführte. Der so gefundene Wert ist in verschiedenen Fällen in den Tabellen ebenfalls angegeben. Stimmt er mit dem vor dem Erhitzen gefundenen überein, so nahm man völlige Reproduzierbarkeit an.

a) $\text{FeS}_{0,98}$. Die χ -Werte sind von der Größenordnung schwach ferromagnetischer Substanzen und ziemlich stark feldstärkenabhängig. Sie ändern sich offenbar sehr wenig mit der Temperatur und weisen nicht die starke Zunahme bei etwa 140° auf, wie z. B. die des Präparates $\text{FeS}_{0,99}$. Die bei zwei verschiedenen Präparaten gefundenen Werte stimmten gut überein.

b) $\text{FeS}_{0,99}$. Die χ -Werte sind verhältnismäßig niedrig und nur ganz schwach feldstärkenabhängig. Sie gestatten deshalb eine recht genaue Extrapolation auf H_∞ in einem $1/H_{\text{max.}} - \chi$ -Diagramm. Die Feldstärkenabhängigkeit verschwindet auch nicht nach mehrmaligem Tempern im Meßrohr, wie es bei den folgenden schwefelreicheren Präparaten $\text{FeS}_{1,00}$ bis $\text{FeS}_{1,09}$ der Fall ist.

Der nach Beendigung der Meßreihe bei Zimmertemperatur erneut gemessene Wert ist um etwa 7% niedriger; die Werte sind also nur angenähert reproduzierbar.

c) $\text{FeS}_{1,00}$ bis $\text{FeS}_{1,09}$ (Tabelle 2). In diesem Konzentrationsgebiet besitzen sämtliche Präparate einen völlig feldstärkenunabhängigen Magnetismus. Die angegebenen Werte sind außerdem völlig reproduzierbar: Für verschiedene Proben der gleichen Zusammensetzung ($\text{FeS}_{1,00}$, $\text{FeS}_{1,05}$, $\text{FeS}_{1,07}$ und $\text{FeS}_{1,09}$) fand man genau dieselben χ -Werte und dieselbe Temperaturabhängigkeit; auch erhielt man für sämtliche Präparate nach den Messungen bei hohen Temperaturen bei Zimmertemperatur denselben χ -Wert wie vorher. Diese Übereinstimmung dürfte ein Kriterium dafür sein, daß die Erhitzungs- und Abkühlungskurve der Magnetismuswerte der Präparate praktisch zusammenfallen. Man beschränkte sich deshalb darauf, die Messungen bei steigender Temperatur vorzunehmen.

Weiterhin geht aus Tabelle 2 hervor, daß die bei -78° und -183° gefundenen χ -Werte den bei Zimmertemperatur erhaltenen sehr ähnlich sind. Dies läßt vermuten, daß sowohl in den magnetischen wie auch in anderen Eigenschaften der Eisensulfide bis zur Temperatur der flüssigen Luft hinunter wesentliche Änderungen nicht erfolgen.

d) $\text{FeS}_{1,10}$ bis $\text{FeS}_{1,20}$ (Tabelle 1). In diesem Gebiet treten wiederum feldstärkenabhängige Suszeptibilitätswerte auf. Auch zeigt sich

eine ausgesprochene Abhängigkeit von der vorhergehenden Temperaturbehandlung der Präparate. Die für diese Präparate in Tabelle 1 angeführten χ -Werte beanspruchen deshalb in bezug auf ihre Absolutgröße keine so große Genauigkeit; für die Beurteilung des relativen magnetischen Verhaltens der Präparate dürften sie jedoch ausreichend sein.

Das Präparat $\text{FeS}_{1,10}$ ist bei Zimmertemperatur noch verhältnismäßig schwach magnetisch. Ein deutlicher Übergang zum Ferromagnetismus ist jedoch sicher zu erkennen.

Die Magnetismuswerte dieses Präparates sind stark von der thermischen Vorbehandlung abhängig. Dies Verhalten ist am besten aus der Fig. 3 (vgl. S. 87) zu ersehen, in der für einige Präparate die Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen ist.

Für $\text{FeS}_{1,10}$ sind zwei Kurven angegeben, eine ausgezogene und eine gestrichelte. Die erstgenannte ist bei steigender Temperatur aufgenommen, die letztgenannte bei sinkender. Die beiden Kurven stimmen in ihrem allgemeinen Verlauf völlig überein; sie fallen aber nicht ganz zusammen. Auch kommt man beim Abkühlen nicht ganz auf den Anfangswert zurück. Der gemessene Endwert hängt in hohem Grade von der Abkühlungsgeschwindigkeit und von der Zeit ab, die zwischen beendeter Abkühlung und Messung gewartet wird.

Kühlte man z. B. rasch von 450° auf Zimmertemperatur ab, erhielt man $\chi = 690 \cdot 10^{-6}$ bei $H_{\text{max.}} = 1060$ Oersted. Erhitzte man anschließend auf 125° und ließ das Präparat mehrere Stunden bei dieser Temperatur, so fand man nach Abkühlen auf Zimmertemperatur bei derselben Feldstärke $\chi = 67 \cdot 10^{-6}$.

Diese Temperaturhysterese machte sich bei allen schwefelreicheren Präparaten bemerkbar.

$\text{FeS}_{1,11}$ zeigt schon bei Zimmertemperatur einen deutlichen Ferromagnetismus. Das Präparat war gerade noch zu messen, aber erst nachdem es über Nacht bei 150° getempert worden war. Dadurch nahm der Magnetismus so stark ab, daß sich eine Messung nach Abkühlen auf Zimmertemperatur eben noch ausführen ließ. — Bei den noch schwefelreicheren Präparaten ging der Magnetismus auch nach einem Tempern bei 150° nicht so weit zurück, daß eine Messung bei Zimmertemperatur möglich war. — Bei genügend hohen Temperaturen verlieren alle diese Präparate ihren Ferromagnetismus und es entstehen, wie zu erwarten ist, paramagnetische Substanzen, die feldstärkenunabhängige Suszeptibilitäten besitzen.

III. Temperatur-Suszeptibilitätskurven

Einen Überblick über das gesamte experimentelle Material geben die Fig. 2 und 3. Hier sind die gemessenen bzw. die für $H = \infty$ extrapolierten Suszeptibilitätswerte in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen. Fig. 2 stellt die Verhältnisse bei den paramagnetischen

Präparaten $\text{FeS}_{0,99}$ bis $\text{FeS}_{1,09}$ dar, Fig. 3 die bei den Präparaten $\text{FeS}_{1,10}$ bis $\text{FeS}_{1,20}$, bei denen ferromagnetische Eigenschaften nachgewiesen sind.

Man erkennt, daß das Aussehen der Temperatur-Suszeptibilitätskurven von Präparat zu Präparat stark variiert und daß in den Kurven mehrere scharfe Knicke und Richtungsänderungen auftreten. Diese sind in Fig. 2 durch Pfeile gekennzeichnet. Sie zeigen, daß bei diesen Temperaturen irgend etwas vorgeht, was mit einer Änderung der magnetischen Eigenschaften verknüpft ist. Welcher Art diese Umwandlungen sind, ob es sich um eine Gitteränderung (Über-

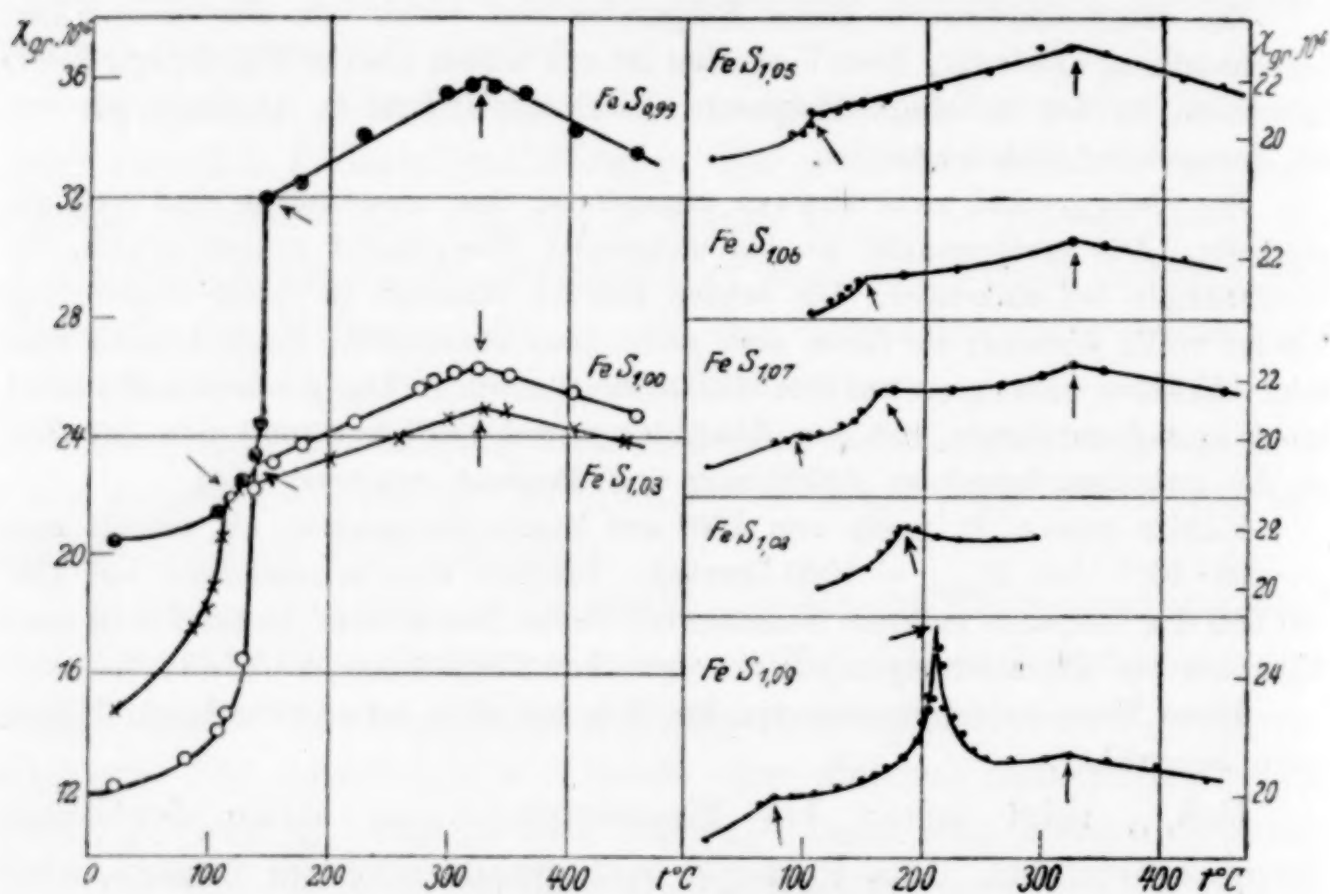


Fig. 2. Temperatur-Suszeptibilitätskurven

struktur) oder nur um eine Phasenänderung höherer Art handelt, läßt sich auf Grund der thermomagnetischen Effekte allein nicht sagen. Hierzu sind weitere Untersuchungen anderer Eigenschaften (z. B. der Gitterstruktur) erforderlich. Vorläufig müssen wir uns mit der Feststellung begnügen, daß irgendeine Umwandlung stattfindet.

α -Umwandlung. Eine besonders starke sprunghafte Änderung weist $\text{FeS}_{0,99}$ bei etwa 145° auf. Diese Umwandlung, die wir die α -Umwandlung nennen wollen, tritt auch bei den Präparaten $\text{FeS}_{1,00}$ bis $\text{FeS}_{1,09}$ in Erscheinung, aber mit zunehmendem Schwefelgehalt immer weniger deutlich und bei immer niedriger Temperatur. Sie ist offenbar identisch mit der S. 78 erwähnten Umwandlung bei 130 – 140° . Unsere Versuche zeigen,

ebenso wie die von ROBERTS¹⁾, daß diese Umwandlung — im Gegensatz zu dem Befund von RINNE und BOEKE²⁾ — auch in reinem Eisenmonosulfid und noch schwefelreicheren Präparaten auftritt.

β -Umwandlung. Die zweite der S. 78 erwähnten Umwandlungen, die β -Umwandlung, macht sich durch einen deutlichen Knick in den thermomagnetischen Kurven bei 325° bemerkbar. Diese Umwandlung geht im ganzen Konzentrationsgebiet von $\text{FeS}_{0,99}$ bis $\text{FeS}_{1,10}$ einschließlich bei derselben Tem-

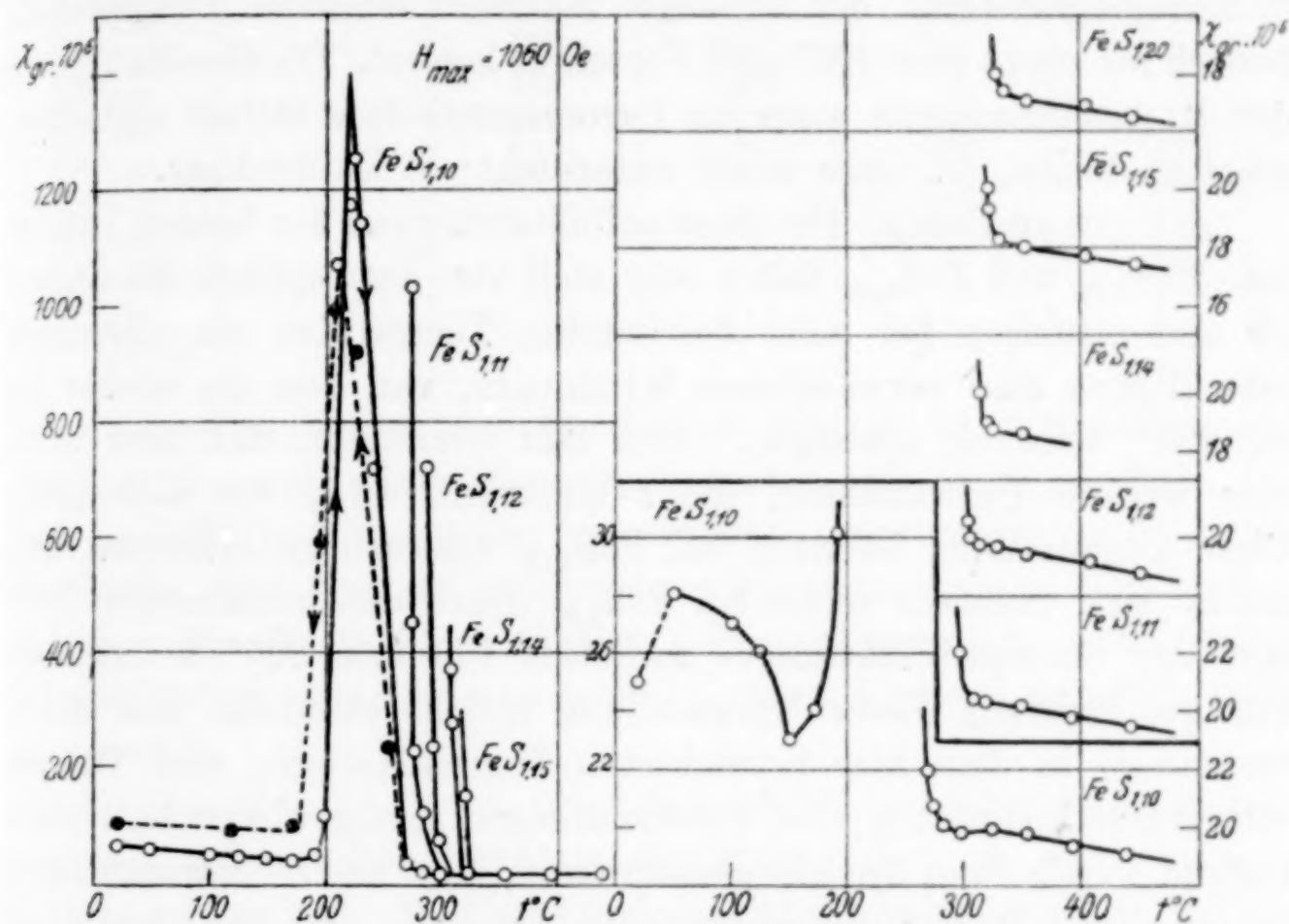


Fig. 3. Temperatur-Suszeptibilitätskurven

peratur vor sich. Auch ROBERTS findet, daß die Lage dieses Umwandlungspunktes unabhängig von der Konzentration ist. Zwischen $\text{FeS}_{1,11}$ und $\text{FeS}_{1,15}$ ist die Umwandlung bei 325° durch einen Wendepunkt bzw. eine Richtungsänderung noch zu erkennen. Bei $\text{FeS}_{1,20}$ ist der Umwandlungspunkt bei 325° nicht mehr zu erkennen.

γ -Umwandlung. Im Konzentrationsgebiet $\text{FeS}_{0,99}$ bis $\text{FeS}_{1,05}$ sind die α - und β -Umwandlungen die einzigen Besonderheiten, die auf den χ -T-Kurven auftreten. Bei der Zusammensetzung $\text{FeS}_{1,06}$ beobachtet man einen weiteren Knickpunkt bei etwa 150°. Mit steigender Schwefelkonzentration wird diese γ -Umwandlung, die sich mit steigendem Schwefelgehalt etwas nach höheren Temperaturen ver-

¹⁾ H. S. ROBERTS, l. c.

²⁾ F. RINNE u. H. E. BOEKE, l. c.

schiebt, immer deutlicher zu erkennen. Bei $\text{FeS}_{1,09}$ führt sie zu einem sehr ausgeprägten, spitzen Maximum. Die entsprechenden χ -Werte sind noch durchaus von paramagnetischem Charakter, aber schon bei dem nächsten Präparat, $\text{FeS}_{1,10}$ (vgl. Fig. 3), erreichen sie Größen, wie man sie für schwach ferromagnetische Substanzen findet. Die noch schwefelreicheren Präparate zeigen dann schon bei Zimmertemperatur einen ausgesprochenen Ferromagnetismus. Zwischen $\text{FeS}_{1,09}$ und $\text{FeS}_{1,10}$ erfolgt somit ein ziemlich plötzlicher Übergang von Paramagnetismus in Ferromagnetismus, der zunächst in einem schmalen Temperaturbereich bei etwas über 200° zum Vorschein kommt. Ob dies Maximum der Magnetismuswerte auch im ferromagnetischen Gebiet aufrechterhalten bleibt, ist noch nicht untersucht; es ist denkbar.

ε -Umwandlung. Die Suszeptibilitätskurven der beiden Präparate $\text{FeS}_{1,09}$ und $\text{FeS}_{1,10}$ fallen sehr steil von dem spitzen Maximum ab und erreichen bei einer bestimmten Temperatur ein allerdings sehr flaches und verwaschenes Minimum, von dem sie wieder bis zu 325° schwach ansteigen. Dies läßt vermuten, daß hier noch eine weitere Umwandlung, die ε -Umwandlung, vor sich geht. Diese Umwandlung ist auch bei $\text{FeS}_{1,08}$ schwach zu erkennen und macht sich vielleicht schon bei $\text{FeS}_{1,07}$ durch den horizontalen Verlauf der Suszeptibilitätskurve zwischen 160 und 225° bemerkbar. Für die Existenz dieser Umwandlung spricht ebenfalls, daß H. S. ROBERTS¹⁾ in dem hier betrachteten Konzentrations- und Temperaturgebiet im ganzen vier Umwandlungen nachgewiesen hat. Sein Befund würde dann den hier genannten α -, β -, γ - und ε -Umwandlungen entsprechen. Das thermomagnetische Ergebnis und der thermisch-analytische Befund ergänzen sich somit gegenseitig.

Die Temperaturen, bei denen die eben besprochenen Unstetigkeiten in den Suszeptibilitätskurven auftreten, sind nochmals in Tabelle 3 (S. 89) zusammengestellt.

Das Präparat $\text{FeS}_{1,10}$ scheint noch einen Umwandlungspunkt mehr zu besitzen als in Tabelle 3 angegeben. In der rechten Hälfte der Fig. 3 ist die Suszeptibilitätskurve dieses Präparates für Temperaturen zwischen 20 und 190° in größerem Maßstab eingezeichnet als links in der Figur. Die Kurve weist offenbar ein Maximum bei etwa 50° auf, entsprechend der α -Umwandlung und dann noch eine neue Umwandlung bei etwa 150° . Um zu sicheren Schlüssen bezüglich dieser Umwandlung zu kommen, bedarf es aber weiterer Messungen im ferromagnetischen Gebiet.

Die schwefelreichen Präparate $\text{FeS}_{1,11}$ bis $\text{FeS}_{1,20}$ verlieren alle ihren Ferromagnetismus bei einer bestimmten Temperatur.

¹⁾ H. S. ROBERTS, l. c.

Tabelle 3

Temperaturen der Unstetigkeiten auf den Temperatur-Suszeptibilitätskurven in Celsiusgraden

Substanz	α -Umwandl.	γ -Umwandl.	ε -Umwandl.	β -Umwandl.	Verschwinden des Ferromag.
$\text{FeS}_{0,99}$	145			325	
$\text{FeS}_{1,00}$	138			325	
$\text{FeS}_{1,03}$	115			325	
$\text{FeS}_{1,05}$	102			325	
$\text{FeS}_{1,06}$	—	149		325	
$\text{FeS}_{1,07}$	90	163	(190 ?)	325	
$\text{FeS}_{1,08}$	—	181	~225	—	
$\text{FeS}_{1,09}$	74	210	~255	325	
$\text{FeS}_{1,10}$	—	220	~300	325	270
$\text{FeS}_{1,11}$				325	300
$\text{FeS}_{1,12}$				325	310
$\text{FeS}_{1,14}$					320
$\text{FeS}_{1,15}$					325
$\text{FeS}_{1,20}$					330

Die CURIE-Temperatur des Pyrrhotins wird etwas verschieden angegeben je nach seiner Zusammensetzung, für $\text{FeS}_{1,11}$: 320° , für $\text{FeS}_{1,14}$: 348^{01}). Für die hier untersuchten, synthetisch dargestellten Präparate sind die entsprechenden Temperaturen in der letzten Kolonne der Tabelle 3 enthalten. Sie nehmen mit wachsendem Schwefelgehalt etwas zu, und scheinen einem Endwert von $325\text{--}330^\circ$ zuzustreben.

Es entsteht die Frage, ob dieser Abfall des Magnetismus einer normalen CURIE-Temperatur entspricht oder ob eine Gitteränderung vorliegt. P. WEISS und G. FOËX²⁾ haben gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des natürlichen Pyrrhotins im paramagnetischen Gebiet nicht dem gewöhnlichen Verhalten ferromagnetischer Substanzen entspricht, die ja oberhalb des CURIE-Punktes dem CURIE-WEISS'schen Gesetz folgen sollten. P. WEISS und G. FOËX finden im Gegensatz hierzu eine praktisch temperatur-unabhängige Suszeptibilität. Sowohl M. ZIEGLER³⁾ wie A. MICHEL und G. CHAUDRON⁴⁾ schreiben dieses Verhalten des Pyrrhotins einer allotropen Umwandlung zu, die einen Verlust des Ferromagnetismus

¹⁾ MÜLLER-POUILLET, Lehrb. d. Physik, 11. Auflage, Bd. IV, 4. Teil, S. 742.

²⁾ P. WEISS u. G. FOËX, Arch. phys. nat. (4) 31 (1911), 101.

³⁾ M. ZIEGLER, Diss. Zürich 1915, Mitt. phys. Ges. Zürich 1915, Nr. 17, S. 49; zitiert nach H. S. ROBERTS, Journ. Am. chem. Soc. 57 (1935), 1034 und A. MICHEL u. G. CHAUDRON, l. c.

⁴⁾ A. MICHEL u. G. CHAUDRON, Compt. rend. 198 (1934), 1913.

mit sich führt. Eine tatsächliche Änderung der Kristallstruktur haben sie allerdings nicht nachgewiesen.

Die Temperaturabhängigkeit der χ -Werte der synthetischen Pyrrhotinpräparate zeigt ebenfalls keine Übereinstimmung mit dem CURIE-WEISS'schen Gesetz. Anstatt geradliniger Kurven erhält man in einem $T - 1/\chi$ -Diagramm, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, gekrümmte Kurven, deren Extrapolation bis zum Schnittpunkt mit der T -Achse für $1/\chi = 0$ nicht die Temperatur ergibt, bei der die Präparate ihren Ferromagnetismus verlieren. Dieses Verhalten der

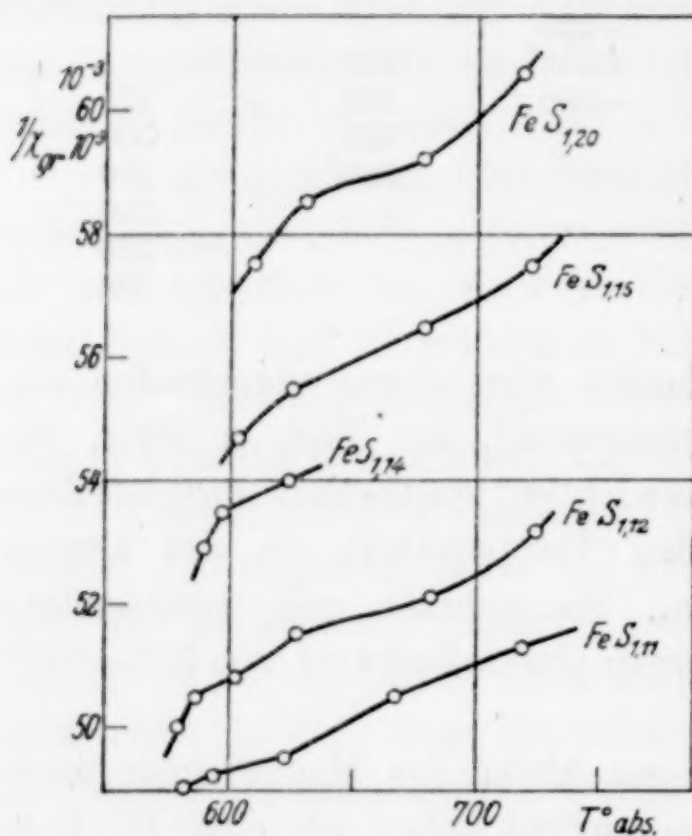


Fig. 4. $T - 1/\chi$ -Diagramm

synthetischen Pyrrhotinmischkristalle spricht ebenfalls dafür, daß die in der letzten Kolonne der Tabelle 3 enthaltenen Temperaturen nicht die CURIE-Temperaturen der ferromagnetischen Eisensulfidmischkristalle darstellen, sondern daß vielmehr eine Umwandlung vor sich geht, ehe die eigentliche CURIE-Temperatur erreicht ist. Ein Gegenstück zu dieser Erscheinung bildet vielleicht das plötzliche Verschwinden des Ferromagnetismus des Chromsulfidpräparates $\text{CrS}_{1.17}$ bei -110°C^1) bei abnehmender Temperatur. Die

Ursache dieser eigenartigen Erscheinung ist ebenfalls noch nicht geklärt, es wird aber vermutet, daß sie mit einer Strukturänderung im Zusammenhang steht. Eine Aufklärung erfordert in beiden Fällen röntgenographische Untersuchungen, die in Vorbereitung sind.

A. MICHEL und G. CHAUDRON²⁾ beobachteten an ferromagnetischen Eisensulfidpräparaten, die durch Fällung künstlich hergestellt waren, eine irreversible Umwandlung zu einer nicht magnetischen Modifikation, wenn sie die Präparate auf eine Temperatur höher als 480° erhitzen. Eine solche irreversible Umwandlung konnte an den hier untersuchten, auf trockenem Wege dargestellten Eisensulfiden nicht festgestellt werden. Vielmehr bekamen sämtliche ferromagnetischen Eisensulfide ihren Ferromagnetismus beim Abkühlen zurück, selbst wenn sie für kürzere oder längere Zeit auf etwa 500° erhitzt waren.

¹⁾ H. HARALDSEN u. A. NEUBER, Naturwiss. **24** (1936), 280.

²⁾ A. MICHEL u. G. CHAUDRON, l. c.

IV. Isothermen der Suszeptibilität

Ehe wir die nachgewiesenen Umwandlungstemperaturen in einem Zustandsdiagramm zusammenstellen, seien noch die Suszeptibilitätsisothermen erwähnt, die immer dann wichtige Beiträge zur Aufklärung von Zustandsdiagrammen liefern können, wenn Spitzen oder Knicke auftreten¹⁾. Um nicht zu falschen Schlüssen zu kommen, ist es aber notwendig, eine solche Auswertung der Suszeptibilitätsisothermen nur in Verbindung mit anderen Methoden vorzunehmen.

Für das untersuchte Konzentrations- und Temperaturgebiet der Eisensulfide sind einige solche Isothermen in den Fig. 5 und 6²⁾ wiedergegeben.

a) $\text{FeS}_{0,99}$ bis $\text{FeS}_{1,00}$. Gemeinsam für alle Isothermen ist der steile Anstieg zwischen $\text{FeS}_{1,00}$ und $\text{FeS}_{0,99}$. Da die χ -Werte des letztgenannten Präparates schwach feldstärkenabhängig sind und das Präparat $\text{FeS}_{0,98}$ noch höhere und noch stärker feldstärkenabhängige χ -Werte besitzt, dürfte der Anstieg auf einen Einfluß von

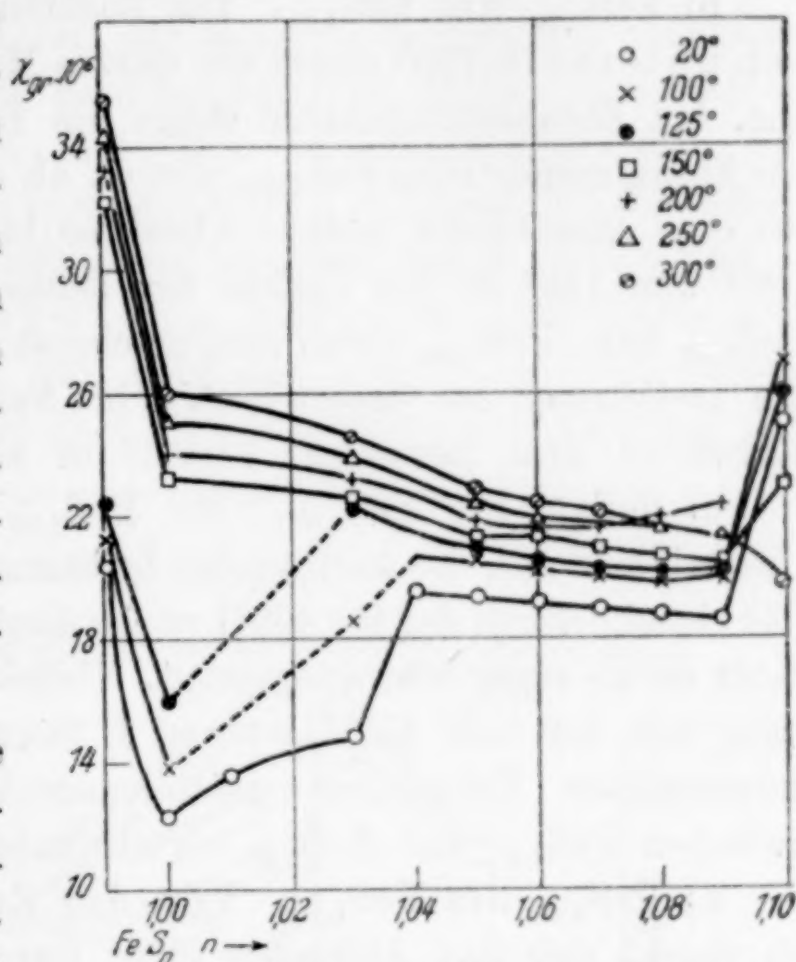


Fig. 5. Isothermen der Suszeptibilität

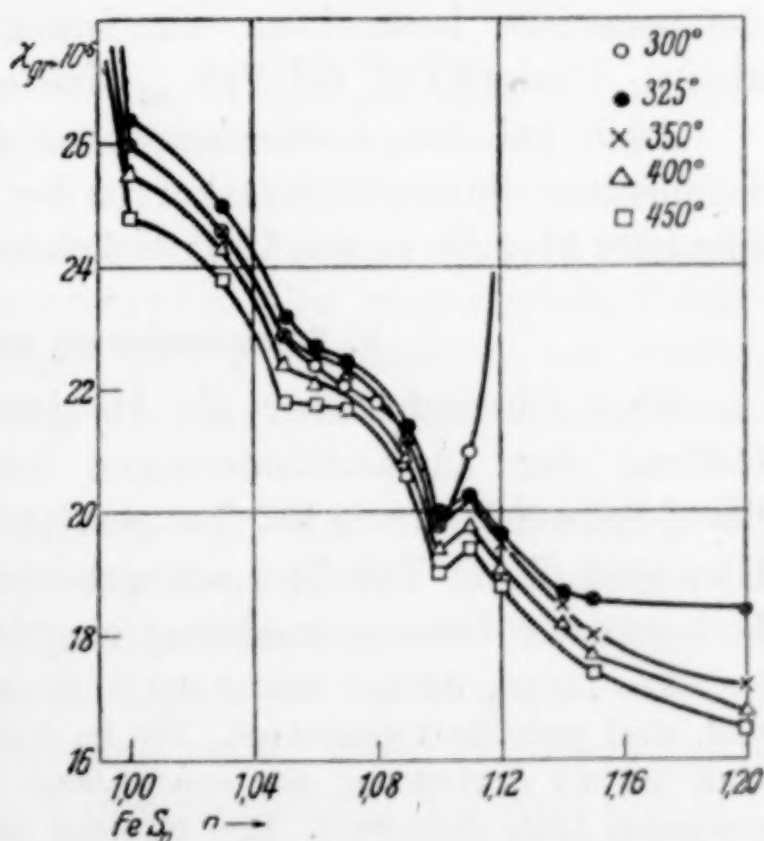


Fig. 6. Isothermen der Suszeptibilität

¹⁾ Vgl. dazu z. B. W. KLEMM, Magnetochemie. Leipzig 1936, S. 215ff., 234ff.

²⁾ Bei dem Vergleich der beiden Figuren beachte man, daß die n - und χ -Achsen verschiedene Maßstäbe besitzen.

freiem Eisen zurückzuführen sein. Die Grenze des Mischkristallgebietes gegen das Zweiphasengebiet Troilit/Eisen liegt demnach ziemlich genau bei $\text{FeS}_{1,00}$.

b) $\text{FeS}_{1,00}$ bis $\text{FeS}_{1,05}$. Die Zusammensetzung $\text{FeS}_{1,00}$ zeichnet sich unterhalb 150° durch ein spitzes Minimum auf den Isothermen aus, bei Zimmertemperatur steigt die Isotherme allmählich an bis zur Zusammensetzung $\text{FeS}_{1,03}$, von da ab etwas steiler bis zum $\text{FeS}_{1,04}$, wo eine allmähliche lineare Abnahme bis zum $\text{FeS}_{1,09}$ eintritt. Bei 100° und 125° ist der Verlauf der Isothermen zwischen $\text{FeS}_{1,00}$ und $\text{FeS}_{1,04}$ bzw. $\text{FeS}_{1,03}$ etwas ausgeglichener. Oberhalb 150° verlaufen die Isothermen im Gebiet $\text{FeS}_{1,00}$ bis $\text{FeS}_{1,05}$ völlig regelmäßig, entsprechend dem normalen Verlauf in einer Mischkristallreihe.

c) $\text{FeS}_{1,06}$ bis $\text{FeS}_{1,07}$. Bei $\text{FeS}_{1,06}$ tritt bei 150° eine kleine Unstetigkeit auf, die auch in den Isothermen für höhere Temperaturen (bis einschließlich der für 450°) zu beobachten ist. Bei dieser Temperatur ist sie sogar sehr ausgeprägt. Vielleicht steht sie im Zusammenhang mit der von G. HÄGG und I. SUCKSDORFF¹⁾ bei von 650° abgeschreckten Präparaten gefundenen Überstruktur, die eben zwischen $\text{FeS}_{1,05}$ und $\text{FeS}_{1,07}$ verschwindet.

d) $\text{FeS}_{1,08}$ bis $\text{FeS}_{1,20}$. Von der Zusammensetzung $\text{FeS}_{1,08}$ ab macht sich das Auftreten einer ferromagnetischen Komponente auf allen Isothermen unterhalb 325° stark bemerkbar. Bei höheren Temperaturen beobachten wir ferner außer der eben erwähnten kleinen Unstetigkeit bei $\text{FeS}_{1,06}$ eine etwas stärkere bei $\text{FeS}_{1,11}$.

Auch bei den Isothermen kann man, genau wie es bei den Temperatur-Suszeptibilitätskurven der Fall war, vorläufig nichts Bestimmtes über die zu den Unstetigkeiten führenden Ursachen sagen.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse

Eine Übersicht über die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse betreffend der Zustandsänderungen im Troilit-Pyrrhotingebiet des Eisen-Schwefelsystems bei Temperaturen unterhalb 450° gibt Fig. 7. Hier sind die in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eingetragen.

Die Linien, die auf Grund des S. 88 Gesagten nicht als sicher anzusehen sind, sind gestrichelt gezeichnet. Die im ferromagnetischen Gebiet gestrichelte Linie ist als Fortsetzung der anschließend im paramagnetischen Gebiet ausgezogenen Linie gezeichnet. Ihre Existenz ist durch Messungen noch nicht bestätigt worden. Wenn sie existiert, gibt sie solche Temperaturen an, bei denen die Magnetisierungsintensität ein Maximum besitzen würde.

¹⁾ G. HÄGG u. I. SUCKSDORFF, l. c.

Das in der Nähe von $\text{FeS}_{1.10}$ eingezeichnete Dreieck mit zwei gestrichelten Seiten bezieht sich auf die bei $\text{FeS}_{1.10}$ beobachtete Abnahme des Magnetismus zwischen etwa 50 und 150° (vgl. Fig. 3).

Zum Vergleich sind auch die Linien der Fig. 1 eingetragen (Kreuze), d. h. die Temperaturen, bei denen H. S. ROBERTS maximale thermische Effekte auf den Erhitzungskurven findet. Sie fallen im großen und ganzen mit den thermomagnetisch bestimmten Umwandlungstemperaturen zusammen. Besonders ist das der Fall für die Tieftemperaturumwandlung (α -Umwandlung). Die β -Umwandlung wird von ROBERTS bei 318° beobachtet, während thermomagnetisch 325° gefunden wird¹⁾. Bei den beiden anderen Umwandlungen sind geringe Abweichungen zwischen den

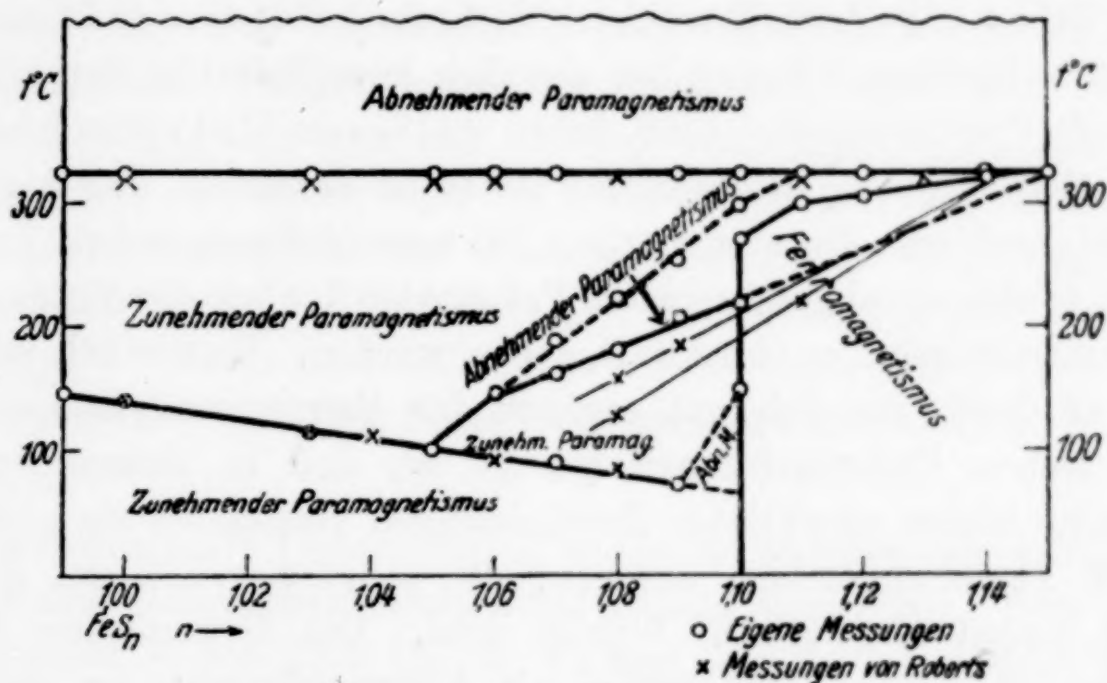


Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm

auf Grund der thermischen Analyse gefundenen Werten und den thermomagnetisch bestimmten vorhanden. Die magnetischen Effekte sind aber größer und eindeutiger als die thermischen und dürften deshalb eine sicherere Grundlage für die Beurteilung des Zustandsdiagrammes bilden als diese.

Die Linien der Fig. 7 geben nach dem eben Gesagten die Temperaturen an, bei denen irgendeine Änderung im festen Zustande stattfindet oder beendet ist. Die Frage, ob diese Änderungen in homogener Phase vor sich gehen oder ob Phasenänderungen damit verbunden sind, bleibt zunächst offen. Von Effekten, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Phasenänderung schließen lassen, liegt nur die sprunghafte Änderung

¹⁾ Die entsprechende ROBERT'sche Linie ist nicht in die Figur eingetragen, da sie von der thermomagnetischen nicht zu unterscheiden wäre.

der Suszeptibilität bei etwa 140° bei den Präparaten $\text{FeS}_{0,99}$ und $\text{FeS}_{1,00}$ vor. Sonst besitzen die χ - T -Kurven bzw. die χ - n -Kurven im allgemeinen nicht die Formen, die für Phasenänderungen charakteristisch sind. Es ist daher nicht möglich zu sagen, inwieweit die durch die Linien begrenzten Gebiete Einphasen- oder Zweiphasengebiete sind.

Auffallend ist, wie wenige von den χ - T -Kurven den für paramagnetische Substanzen normalen Verlauf besitzen. Denn mit steigender Temperatur nimmt ja meistens die Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen ab. Eine regelmäßige Abnahme der Suszeptibilität über ein größeres Temperaturgebiet ist in dem vorliegenden Fall nur bei Temperaturen oberhalb 325° vorhanden. In diesem Gebiet liegt deshalb wohl mit Sicherheit eine einzige Phase vor.

Die endgültige Klärung der ziemlich komplizierten Verhältnisse im Troilit-Pyrrhotingebiet muß daher weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Insbesondere ist es zu erwarten, daß geplante röntgenographische Untersuchungen bei verschiedenen hohen Temperaturen (nicht an abgeschreckten Präparaten!) über die Frage nach den Phasenänderungen Auskunft geben werden. Wesentlich scheint aber, daß durch die sich gut ergänzenden thermo-analytischen und -magnetischen Untersuchungen gezeigt ist, daß in diesem System eine Reihe bisher unerklärter Erscheinungen vorhanden sind, die zu weiterer Forschungsarbeit anregen, die möglicherweise zu grundsätzlich neuen Ergebnissen führen wird. Die Erweiterung dieser Versuche ist um so dringender, als Untersuchungen an anderen halbmetallischen Systemen wie Chrom-Schwefel¹⁾, Chrom-Selen²⁾, Chrom-Tellur¹⁾, Vanadin-Selen³⁾ u. a. in magnetischer Hinsicht ebenfalls sehr komplizierte Verhältnisse ergeben haben. Man darf daher aus der vollständigen Untersuchung dieser Systeme nach verschiedenen Methoden wichtige Beiträge zur Aufklärung der Zustandsdiagramme und zur Kenntnis der für den Magnetismus maßgebenden Einflüsse erwarten.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß man nach Fig. 7 eine Grenze zwischen einem Troilit- und einem Pyrrhotinmischkristallgebiet bei Temperaturen unterhalb 275° bei der Zusammensetzung $\text{FeS}_{1,10}$ annehmen kann. Bei 300° liegt sie bei

¹⁾ H. HARALDSEN u. A. NEUBER, Vorläufige Mitteilung. Naturwiss. 24 (1936), 280.

²⁾ H. HARALDSEN u. F. MEHMET, Unveröffentlicht.

³⁾ W. KLEMM u. E. HOSCHEK, Unveröffentlicht.

$\text{FeS}_{1,11}$; mit weiter wachsender Schwefelkonzentration verschiebt sie sich langsam gegen höhere Temperaturen, bei $\text{FeS}_{1,15}$ findet man sie bei 325° , bei der Zusammensetzung $\text{FeS}_{1,20}$ machen sich die ferromagnetischen Eigenschaften des Pyrrhotins bei 330° noch schwach bemerkbar, dagegen nicht mehr bei 335° .

Diese ständige Verschiebung der Temperatur, bei der der Ferromagnetismus verschwindet, spricht dafür, daß die Grenzkonzentration des Mischkristallgebietes gegen höhere Schwefelkonzentrationen bei etwa 300°C oberhalb $\text{FeS}_{1,15}$ liegt, denn beim Übergang von dem Mischkristallgebiet in das Zweiphasengebiet: gesättigte Mischkristalle/Pyrit muß nämlich diese Temperatur einen konstanten Endwert erreichen. Ob die Grenzkonzentration bei $\text{FeS}_{1,20}$ erreicht ist, wäre erst durch Untersuchung noch schwefelreicherer Produkte zu entscheiden. Nimmt man sie zwischen $\text{FeS}_{1,15}$ und $\text{FeS}_{1,20}$, etwa bei $\text{FeS}_{1,18}$ an, was mit unseren bisherigen Ergebnissen verträglich wäre, so ergäbe sich ein ganz abgerundetes Bild über die Temperaturabhängigkeit der Grenzkonzentration des Einphasengebietes: $650^\circ \text{FeS}_{1,25}^1$), $565^\circ \text{FeS}_{1,20}^2$), $330^\circ \text{FeS}_{1,18}^3$), $300^\circ \text{FeS}_{1,14}^4$), $20^\circ \text{FeS}_{1,12}^5$). Dabei muß allerdings offenbleiben, auf welche „Einfriertemperatur“ sich der Zimmertemperaturwert bezieht.

Die vorliegende Untersuchung wurde im anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. KLEMM, spreche ich meinen besten Dank dafür aus, daß mir Gelegenheit gegeben wurde, die Untersuchung auszuführen und daß er sie immer durch lebhaftes Interesse in wertvollster Weise gefördert hat. Mein Aufenthalt in Danzig ist durch Beiträge verschiedener norwegischer Stipendienfonds (Nansenfondet, Statens Videnskapelige Forskningsfond, Universitetets fond) ermöglicht worden, wofür ich auch an dieser Stelle danken möchte.

Zusammenfassung

1. Auf Grund thermomagnetischer Messungen werden verschiedene Umwandlungen im festen Zustande im Troilit-Pyrrhotingebiet

¹) G. HÄGG u. I. SUCKSDORFF, l. c.

²) E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, J. JOHNSTON u. E. S. LARSEN, l. c.

³) Diese Mitteilung.

⁴) H. S. ROBERTS, l. c.

⁵) R. JUZA u. W. BILTZ, l. c.

des Eisen-Schwefelsystems festgestellt. Die so nachgewiesenen magnetischen Effekte stimmen weitgehend mit früher gefundenen thermischen Effekten überein. Eine Erklärung im einzelnen steht jedoch noch aus.

2. Die Grenze der Troilitphase gegen geringere Schwefelkonzentrationen wird zu $\text{FeS}_{1,00}$ festgestellt. Der Übergang vom paramagnetischen Troilitmischkristall zum ferromagnetischen Pyrrhotinmischkristall findet in dem Temperaturgebiet zwischen Zimmertemperatur und 275° bei $\text{FeS}_{1,10}$ statt; bei höheren Temperaturen verschiebt sich die Grenze gegen höhere Schwefelkonzentrationen.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Blindern bei Oslo, Universitetets kjemiske institutt.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1936.

Beiträge zur Analyse armer Zinnerze

Von ROBERT HÖLTJE und HANS SCHLEGEL

Die Zinnlagerstätten des Erzgebirges haben in den letzten Jahren durch die Aufbauarbeiten der Reichsregierung erhöhte Bedeutung gewonnen. Damit trat das Bedürfnis nach Analysenmethoden auf, mit denen sich der Zinngehalt jener Erze schnell bestimmen läßt. Die Schwierigkeiten der Zinnbestimmung liegen in der Armut der Erze und ihrem hohen Gehalt an Kieselsäure. Der Zinngehalt bewegt sich zwischen einigen Hundertstel und $\frac{1}{2}\%$, der Gehalt an Kieselsäure zwischen 70 und 85%. Die Hauptaufgabe bei der Analyse liegt daher in der Trennung des Zinns von der Kieselsäure. Früher von O. BRUNCK¹⁾ durchgeführte Versuche, den Zinnstein durch Herauslösen der Silikate mit HF anzureichern, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Auch das Abrauchen der Erze mit HF hat sich nicht bewährt. Es erfordert viel Zeit, und der Zinnstein bleibt größtenteils unaufgeschlossen zurück, so daß sich weitere zeitraubende Behandlungen anschließen müssen.

Wir versuchten zunächst, die Abtrennung der Kieselsäure auf trockenem Wege unter Anlehnung an die bekannten Probiermethoden zu erreichen und das erschmolzene Metall dann naß weiterzuverarbeiten. Dabei griffen wir auf ein von CL. WINKLER empfohlenes Verfahren zurück, bei dem man dem Zinnerz CuO zusetzt und die Mischung mit geeigneten Zuschlägen reduzierend schmilzt. Man erhält dann unter der Schlacke ein Cu-Korn, welches das gesamte Sn enthält. In diesem Cu-Korn bestimmten wir das Sn auf nassem Wege²⁾. Den beim Probieren gebräuchlichen Muffelofen ersetzten wir durch einen kleinen FRERICHS-NORMANN-Ofen, der billig und

¹⁾ O. BRUNCK, nicht veröffentlicht.

²⁾ CL. WINKLER wandte eine gewogene Menge CuO an und berechnete den Zinngehalt aus dem Gewicht des erschmolzenen Cu-Kornes, das er mit dem errechneten verglich. Für unsere Zwecke war dieses Verfahren, das auch unter anderen Bedingungen durchgeführt wurde, nicht genau genug. Bei unserer Arbeitsweise verschlackt stets etwas Cu und andererseits nimmt der Regulus etwas Eisen aus dem Erz auf.

bequem zu handhaben ist, Tontiegel von 50 cm³ Inhalt faßt und mit einem guten Mekerbrenner die erforderliche Temperatur von 1100° gibt¹⁾. Durch planmäßige Versuche fanden wir, daß sich als Schmelzmittel am besten ein Gemisch gleicher Teile Na₂CO₃ und KCN eignet. Im einzelnen arbeiteten wir nach folgender Vorschrift:

Arbeitsvorschrift

3—10 g des Erzes werden mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an CuO in einem Wäageglas durchgeschüttelt. Das Ganze wird dann mit der doppelten Menge eines Na₂CO₃-KCN-Gemisches (1:1) gemengt, in einen Tontiegel gebracht und mit 2—3 g des Schmelzmittels überschichtet. Der mit einem Deckel verschlossene Tontiegel wird in einem FRERICHS-NORMANN-Ofen während $\frac{1}{2}$ Stunde mit kleiner Flamme angeheizt und dann 1 Stunde lang mit der vollen Flamme eines Mekerbrenners erhitzt. Wichtig ist, daß der Tiegel so im Ofen steht, daß die Flammengase ganz in den Ofen schlagen und den Tiegel gut umspülen können. Das läßt sich gegebenenfalls durch Einlegen kleiner Tonscherben zwischen Tiegel und Ofenwand erreichen. Man nimmt den Tiegel noch heiß aus dem Ofen, läßt erkalten und zerschlägt ihn. Am Tiegelboden findet sich unter der Schlacke ein Korn von metallischem Kupfer, das man durch Hämmern und Abwaschen von anhaftender Schlacke befreit. Dann löst man es in konzentrierter HNO₃, verdünnt mit siedendem Wasser auf 50—100 cm³, läßt einige Zeit heiß stehen, filtriert die Zinnsäure ab und wäscht mit NH₄NO₃-haltigem Wasser nach²⁾. Das Filter wird mit Niederschlag in einem kleinen Nickeltiegel verascht und der Rückstand mit einigen Plätzchen NaOH 5 Minuten geschmolzen, mit Wasser aufgenommen, die Lösung saßsauer gemacht, mit Eisenpulver im CO₂-Strom reduziert und das Zinn mit n/100-Jodlösung titriert.

Wir probierten dieses Verfahren sowohl an künstlichen Gemischen von Feldspat und reinem Zinnstein, wie an erzgebirgischen Erzen von verschiedenen Fundstätten aus und fanden, daß es bei armen Erzen mit weniger als 0,3% Sn (der Mehrzahl der sächsischen Erze) befriedigende (meist 0,01—0,02% zu niedrige) Werte gibt. Bei reicheren Erzen findet man häufig zu niedrige Werte, weil etwas Zinn verschlackt. Die Vorteile dieses Schmelzverfahrens liegen darin, daß man mit verhältnismäßig wenig Manipulationen zum Ziele kommt, auch größere Erzmengen bequem verarbeiten kann, das Erz nicht besonders fein zu verreiben braucht und schließlich, daß ein Gehalt des Erzes an Wolfram nicht stört. Tabelle 1 enthält Werte, die nach diesem Verfahren gefunden wurden.

Bei der Suche nach noch leistungsfähigeren Verfahren probierten wir unter anderen auch die Abtrennung des Zinns durch Destillation als SnCl₄ aus, nachdem das Erz zuvor mit Na₂O₂ aufgeschlossen war. Dabei hielten wir uns

¹⁾ Bezugsquelle z. B. Heinz Geue, Leipzig S 3, Scharnhorststr. 41.

²⁾ Vgl. W. TILK u. R. HÖLTJE, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 314.

Tabelle 1

Schmelzverfahren

1. Künstliche Mischungen von Feldspat und Zinnstein

Angewandte g Substanz	3,0	3,6	3,0	3,0	3,0	3,0	3,3	1,3	1,0	1,0
Zinngehalt % Sn	0,11	0,35	0,72	0,72	0,72	0,72	2,15	2,15	2,15	2,15
Gefunden % Sn	0,09	0,30	0,70	0,69	0,70	0,71	2,08	2,01	1,87	1,91

2. Natürliche Erze (Erzgebirge)

Angewandte g Substanz	10	12	14	10	10	10	6	10	6	10	8	5
Zinngehalt % Sn	0,04	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,11	0,11	0,17	0,19	0,20
Gefunden % Sn	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,16	0,18	0,18

Angewandte g Substanz	5	3	3	3,3	6	3	3	4	3,1	3	4
Zinngehalt % Sn	0,26	0,26	0,26	0,40	0,59	0,59	0,69	0,69	0,80	0,80	0,80
Gefunden % Sn	0,24	0,22	0,24	0,31	0,48	0,55	0,61	0,63	0,70	0,67	0,68

im wesentlichen an die allerdings auf andere Verhältnisse zugeschnittenen Angaben von H. und W. BILTZ¹⁾. Es gelang uns jedoch nicht, auf diesem Wege auch nur annähernd brauchbare Ergebnisse zu erzielen, da die durch den Aufschluß in die Lösung gelangenden größeren Alkalimengen und wohl auch die massenhaft ausgeschiedene Kieselsäure einen beträchtlichen Teil des Zinns zurückhielten, so daß die Destillation auch bei höheren Temperaturen unvollständig blieb.

Ein weiterer Weg zur schnellen Zinnbestimmung schien sich uns in der Möglichkeit zu bieten, vierwertiges Zinn direkt potentiometrisch mit CrCl_2 zu titrieren²⁾. Zahlreiche Versuche zeigten uns, daß dieser Weg zwar möglich, aber so mühsam und zeitraubend ist, daß er für die analytische Praxis kaum in Frage kommen dürfte. Tabelle 2 enthält Werte, die wir beim potentiometrischen Titrieren von stark salzsauren SnCl_4 -Lösungen bei Gegenwart von viel CaCl_2 erhielten, das nach BRINTZINGER und RODIS²⁾ die Potentialeinstellung beschleunigt.

Tabelle 2

Potentiometrische Titration von SnCl_4 mit CrCl_2

Lösung stark sauer, 30% CaCl_2 , Temperatur 90°, Luftabschluß, Indikatorelektrode Pt, Kalomelvergleichselektrode, Aufnahme der vollständigen Potentialkurven, graphische Auswertung

Angewandt mg Sn	4,3	12,6	16,9	21,2	23,6	25,4	64,1		
Gefunden mg Sn	4,0	12,5	16,7	21,0	23,5	(23,4)	63,5		
Angewandt mg Sn	24,0	35,7	19,4	27,6	11,4	11,4	39,7	15,2	11,3
Gefunden mg Sn	23,9	36,1	19,9	27,5	11,6	13,0	39,0	15,1	10,7
Zugesetzt mg Fe(3) . . .	—	—	—	13	—	5	10	—	—
Zugesetzt mg WO_3 . . .	6	13	10	10	5	13	13	—	—
Zugesetzt g Na_2SiO_3 . .	—	—	—	—	—	—	—	1,0	2,0

¹⁾ H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig 1930, S. 327.

²⁾ H. BRINTZINGER u. F. RODIS, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 53; Z. Elektrochem. 34 (1928), 246.

Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Ergebnisse sind nur zu erzielen, wenn langsam titriert und nach jedem Zusatz von CrCl_2 auf die Einstellung des Potentials gewartet wird, was mindestens je 3—5 Minuten dauert. Da der Potentialsprung bei beendeter Reduktion des SnCl_4 nicht groß ist, kann er bei zu schnellem Arbeiten leicht übersehen werden. Das geschieht besonders leicht, wenn man den Zinngehalt der Lösung nicht schon annähernd kennt. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß Wolframsäure, Eisen und gefällte bzw. kolloidal gelöste Kieselsäure die Zinnbestimmung nicht beeinträchtigen. Trotz dieser Vorzüge ist das Verfahren aber wegen der erwähnten Mängel für die praktische Analyse nicht geeignet.

Die zuverlässigsten Zinnwerte erhält man, wenn man das sehr fein zerriebene Erz durch Schmelzen mit gleichen Teilen NaOH und Na_2O_2 im Nickeltiegel aufschließt, die Schmelze mit Wasser aufnimmt und die Kieselsäure in üblicher Weise mit HCl unlöslich macht. Nach Aufnehmen mit HCl wird das Zinn im Filtrat von der Kieselsäure bei Gegenwart von Weinsäure, die Reste Wolframsäure in Lösung hält, mit H_2S gefällt und in bekannter Weise weiterverarbeitet. Die aus 5 g Erz abgeschiedene Kieselsäure enthält, wenn sie beim Trocknen sorgfältig zerrieben und dann gut mit HCl ausgezogen und gewaschen wurde, einige $\frac{1}{10}$ mg, höchstens 0,5 mg Sn, wie uns zahlreiche Versuche zeigten, eine Menge, die meistens vernachlässigt werden kann. Diese Art der Zinnbestimmung ist zwar sehr genau, aber auch zeitraubend. Daher hat sich in der Praxis für reichere und wolframfreie Erze ein abgekürztes Verfahren eingebürgert¹⁾, bei dem man die Na_2O_2 -Schmelze mit HCl ansäuert, die Kieselsäure in einem Meßkolben absitzen läßt, einen gemessenen Anteil der überstehenden Lösung abpipettiert und darin das Zinn unmittelbar titriert.

Bei der Übertragung des Verfahrens auf unsere zinnarmen und kieselsäurereichen Erze mußten wir damit rechnen, daß ein Teil des Zinns von der großen Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure adsorbiert werden konnte. Die Nachprüfung ergab, daß diese Fehlerquelle tatsächlich besteht, wenn man die Lösung nicht stark genug ansäuert. Tabelle 3 enthält eine Reihe von Analysen, bei denen wir die Menge der Salzsäure beim Ansäuern der Na_2O_2 -Schmelze veränderten. Die Lösung wurde in einen Meßkolben gespült (250 oder

¹⁾ Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen usw., Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, 2. Aufl. (Berlin 1931), S. 354.

500 cm³), gut durchgemischt und absitzen gelassen. Dann wurde ein Teil der geklärten Lösung abpipettiert (100 bzw. 200 cm³), mit Eisen reduziert und das Zinn mit n/100-Jodlösung titriert. Der im Meßkolben verbliebene Rest der Lösung wurde mitsamt der Kieselsäure zur Trockne gedampft, mit HCl aufgenommen, die Kieselsäure abfiltriert und das Zinn im Filtrat ebenfalls jodometrisch bestimmt. Schließlich rauchten wir die Kieselsäure mit HF ab und bestimmten die im Rückstand verbliebenen Reste Zinn. Sie wurden mit zu dem im Filtrat von der Kieselsäure gefundenen Sn gerechnet.

Tabelle 3

Zinnbestimmung nach Abscheiden der Kieselsäure mit HCl

Angewandt g Erz	Gehalt ‰ Sn	Gehalt der Lösung an freiem HCl ‰ HCl	Gefunden im abpipettierten Teil ‰ Sn	Gefunden im Filtrat der SiO ₂ ‰ Sn
2,0	2,10	2	1,99	2,17
		2	1,84	2,27
		8	2,08	2,08
		20	2,10	2,11
4,0	0,80	0,25	0,04	—
		0,8	0,59	0,99
		1,0	0,64	0,85
		1,0	0,62	0,83
		6	0,73	—
		14	0,77	0,81
4,0	0,59	1,3	0,49	0,74
		14	0,59	0,61
4,0	0,24	1,0	0,22	0,25
		1,0	0,21	0,25
		18	0,25	0,24
		18	0,24	0,23

Man erkennt, daß im abpipettierten Teil der Lösung stets zu wenig Zinn gefunden wurde, wenn die Lösung nicht sehr stark salzsauer war. Im Filtrat von der Kieselsäure findet man dann entsprechend mehr Zinn. Bei der Probe mit 0,80‰ Sn ist der Einfluß der Salzsäure, deren Konzentration wir hier stufenweise veränderten, besonders deutlich zu erkennen. In der ganz schwach sauren Lösung mit nur 0,25‰ freiem HCl bleibt fast alles Zinn bei der Kieselsäure. Selbst 6‰ HCl genügen noch nicht, um die Hydrolyse genügend weit zurückzudrängen. Erst in den ganz stark sauren Lösungen hält der Niederschlag kein Zinn mehr zurück. Man muß also beim Arbeiten nach diesem Verfahren die Lösung mit soviel HCl versetzen, daß sie etwa 15‰ überschüssigen HCl enthält.

Die Zinnbestimmung läßt sich, wie wir fanden, noch weiter vereinfachen, wenn man von kleineren Mengen des Erzes ausgeht. Es gelingt dann nämlich, die Kieselsäureausscheidung beim Ansäuern der Na_2O_2 -Schmelze zu vermeiden und die gesamte Lösung unmittelbar ohne Rücksicht auf die kolloidal gelöste Kieselsäure zu reduzieren und zu titrieren. Wir empfehlen folgende Arbeitsweise:

Arbeitsvorschrift (Schnellverfahren)

1 g des sehr fein zerriebenen Erzes wird mit 3 g Na_2O_2 und 3 g NaOH im Nickeltiegel geschmolzen. Man nimmt mit 150 cm³ heißem Wasser auf und säuert mit 40 cm³ 24%iger HCl unter gutem Umrühren an. Dabei trübt sich die Lösung nicht oder nur wenig, so daß man immer erkennen kann, ob der Aufschluß vollständig war. Die Lösung wird ohne zu filtrieren mit Eisenpulver im CO_2 -Strom bei Siedehitze reduziert. Nach etwa 30 Minuten, wenn alles Eisen gelöst ist (was man durch Zusatz frischer Salzsäure beschleunigen kann), wird abgekühlt und mit n/100-Jodlösung titriert. Die Jodlösung wird mit reinem Zinn unter den gleichen Bedingungen wie bei der Analyse eingestellt.

Tabelle 4 enthält nach diesem Verfahren gefundene Werte.

Tabelle 4
Schnellbestimmung des Zinns in Erzen
Angewandt je 1 g Erz

Gehalt % Sn	0,04	0,11	0,13	0,17	0,19	0,24	0,26	0,35	0,72
Gefunden % Sn	0,06	0,11	0,14	0,18	0,17	0,22	0,23	0,35	0,73

Gehalt % Sn	0,80	0,80	2,15	2,15
Gefunden % Sn	0,77	0,79	2,12	2,13

Die hier erreichte Genauigkeit dürfte für die meisten Zwecke völlig genügen. Das Verfahren ist schnell und mit wenig Handgriffen durchführbar. Man hat nur sorgfältig darauf zu achten, daß man zur Analyse eine gute Durchschnittsprobe verwendet. Dazu ist es nach unseren Erfahrungen erforderlich, von dem grob gemahlten Erz etwa 10—20 g mäßig fein aufzureiben. Erst dann nimmt man hiervon die zur Einwaage benötigte Menge, die ganz fein gepulvert werden muß. Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln, so kann man ohne Bedenken von der verhältnismäßig kleinen Einwaage von 1 g ausgehen. Durch die Anwendung von n/100-Jodlösung erzielt man auch beim Titrieren eine ausreichende Genauigkeit. Der einzige Nachteil dieses Schnellverfahrens liegt darin, daß es bei Gegenwart von Wolfram nicht anwendbar ist. In diesem Falle ist das eingangs beschriebene Schmelzverfahren am Platze, sofern nicht höchste Genauigkeit gefordert wird. Wir sind damit beschäftigt, nach einem auch bei Gegenwart von Wolfram und auf nassem Wege schnell ausführbaren Verfahren zu suchen.

H. MORITZ und P. SCHNEIDERHÖHN¹⁾ haben kürzlich ein spektrophographisches Verfahren zur quantitativen Zinnbestimmung in armen Erzen beschrieben. Auch wir haben uns eingehend mit der spektrophographischen Zinnbestimmung beschäftigt²⁾. Wir benutzten den Zeiss-Quarzspektrographen „für Chemiker“ (13·18) und als Lichtquelle teils den Kohlebogen, teils den Abreißbogen mit Kupferelektroden. Wir sahen von Versuchen ab, das Zinn zunächst irgendwie chemisch anzureichern oder in Lösung zu bringen, denn damit begibt man sich eines Hauptvorteils der Spektralanalyse, nämlich der Möglichkeit, die Proben ohne chemische Vorbehandlung untersuchen zu können. Auf Grund unserer Versuche sind wir zu der Überzeugung gekommen, daß sich die Genauigkeit der chemischen Zinnbestimmung in Erzen mit dem Spektrographen nicht erreichen läßt. Die quantitativen Analysen sind spektrophographisch auch kaum schneller durchführbar als nach dem von uns beschriebenen chemischen Schnellverfahren. Dagegen leistet der Spektrograph bei „halbquantitativen“ Analysen unschätzbare Dienste, z. B. wenn es sich darum handelt, den Zinngehalt zahlreicher Proben der Größenordnung nach zu bestimmen. Derartige Aufgaben sind ebenso wie qualitative Analysen ohne kostspielige Nebenapparate so schnell ausführbar, daß auf diesem Gebiet kein chemisches Verfahren den Spektrographen ersetzen kann. Genauere quantitative Untersuchungen aber lassen sich spektrophographisch nur mit erheblichem apparativen Aufwand und nach sorgfältigen Vorarbeiten durchführen und unter der Voraussetzung, daß ein Analytiker mit den nötigen Spezialerfahrungen zur Verfügung steht. Wir glauben daher, daß der Chemiker für die quantitative Analyse von Zinnerzen die chemischen Verfahren unbedingt vorziehen wird.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung armer, insbesondere der sächsischen Zinnerze werden eine Reihe von Verfahren durchgearbeitet. Für die Zinnbestimmung in wolframfreien Erzen wird eine Schnellmethode angegeben (Vorschrift S. 102), für wolframhaltige Erze ein Schmelzverfahren, bei dem das Zinn in einem Kupferregulus angereichert und dann auf nassem Wege bestimmt wird (Vorschrift S. 98). Erfahrungen über die Anwendung der potentiometrischen Maßanalyse und der quantitativen Spektralanalyse auf die Untersuchung von Zinnerzen werden mitgeteilt.

¹⁾ H. MORITZ u. P. SCHNEIDERHÖHN, Metallwirtschaft 15 (1936), 466.

²⁾ Die Versuche führte JOH. BECKERT aus.

Freiberg (Sachsen), Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1936.

Über das Erinnerungsvermögen der festen Materie [Aktive Oxyde. 104. Mitteilung¹⁾]

VON GUSTAV F. HÜTTIG, ERNST ZEIDLER UND EBERHARD FRANZ

Mit 4 Figuren im Text

I. Fragestellung

WILHELM BILTZ und seine Mitarbeiter beschreiben in den „Beiträgen zur systematischen Verwandtschaftslehre“²⁾ erstmalig eine größere Anzahl gelegentlicher Beobachtungen, denen zufolge sich der endgültige Gleichgewichtsdruck in einem System $AB_{\text{fest}} \rightarrow A_{\text{fest}} + B_{\text{gasförmig}}$ erst dann einstellt, wenn für eine ausreichende Alterung der bei der Gleichgewichtseinstellung entstehenden Phase A_{fest} gesorgt wird. Diese in dem kleinen Reaktionsraum zunächst ohne Messung der sich ausbildenden Zwischendrucke bei höheren Temperaturen durchgeführten Alterungsvorgänge haben unter der Bezeichnung „Schmoren“ der Substanz in der Schule W. BILTZ Popularität erlangt.

Ohne ein solches Altern beteiligt sich die aus AB_{fest} frisch entstandene Phase A_{fest} an der Ausbildung des Gleichgewichtsdruckes, als ob sie im Vergleich zu ihrem endgültigen stabilen Zustand einen größeren Gehalt an freier Energie hätte. Namentlich die Untersuchungen an den Systemen Oxydhydrat/Oxyd/Wasserdampf³⁾ zeigten, daß dieser Effekt für die daselbst beobachtbaren Druckeinstellungen von ausschlaggebendem Einfluß ist.

¹⁾ 103. Mittlg.: G. F. HÜTTIG, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Kl. Abt. IIb 145 (1936), 648, bzw. Monatsh. 69 (1936), 42.

²⁾ W. BILTZ und Mitarbeiter, „Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre“, veröffentlicht in den Jahren 1908—1936 vorwiegend in der Z. anorg. u. allg. Chem. — 66. Mittlg.: R. JUZA, O. HÜLSMANN, K. MEISEL und W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 369. — 1. Mittlg.: W. BILTZ, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. 1908, 31. Oktober.

³⁾ Vgl. die früheren, die Oxydhydrate betreffenden Mitteilungen der vorliegenden Abhandlungsreihe und die Zusammenstellung und Ausführungen darüber in R. FRICKE, G. F. HÜTTIG und H. ZOCHER, „Hydroxyde und Oxydhydrate“. Akad. Verlagsges. Leipzig 1937.

Für den Nachweis der energetischen Realität dieser Erscheinungen waren die thermochemischen Messungen von R. FRICKE und Mitarbeitern¹⁾, denen zufolge ein nach obigem Reaktionsschema entstehendes Oxyd einen erheblich höheren Gehalt an Gesamtenergie als das zu Ende gealterte Oxyd haben kann, von entscheidender Bedeutung. Ebenso haben die gleichen Forscher auf der Grundlage sorgfältiger röntgenspektroskopischer Beobachtungen den Beweis erbracht, daß die gesteigerten Energieinhalte ihre Ursachen in Abweichungen vom vollkommen geordneten Kristallgitter haben, wie sie etwa durch einen geringeren Ordnungsgrad der Gitterbausteine, ferner durch Gitterbaufehler und Gitterdehnungen gegeben sind.

Diese und andere Feststellungen²⁾ führen zu dem Ergebnis, daß an einem ungealterten festen Stoffe, der durch direkte Umwandlung aus einem anderen festen Stoffe entstanden ist, noch gewisse, durch den Ausgangsstoff bedingte Eigentümlichkeiten vorhanden sein können. Ist dem wirklich so, dann müßte es unter günstigen Umständen möglich sein, von ein und demselben Stoff, der also in bezug auf die chemische Zusammensetzung und die kristallographischen Merkmale stets gleich ist, so viele, in bezug auf andere Eigenschaften verschiedenartig gekennzeichnete Präparate (bzw. Alterungsreihen) herzustellen, als es verschiedene feste Stoffe gibt, durch deren direkte Umwandlung das betreffende Präparat gewonnen werden kann. Von besonderem Interesse werden hierbei solche individuelle Eigentümlichkeiten sein, welche unmittelbar die kausalen Zusammenhänge zwischen dem Präparat und dem zu seiner Herstellung verwendeten Ausgangsstoffe aufdecken. So konnten HÜTTIG und KÖLBL³⁾ zeigen,

¹⁾ Bezüglich MgO: R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. Elektrochem. 41 (1935), 174. Bezüglich Fe₂O₃: R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. 40 (1934), 630; R. FRICKE u. L. KLENK, Z. Elektrochem. 41 (1935), 617. Bezüglich BeO: R. FRICKE u. J. LÜKE, Z. phys. Chem. (B) 23 (1933), 319, 330. Bezüglich ZnO: R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 177. — Vgl. hierzu auch die von D. AVDALIAN, Chem. Zbl. 1936 II, 27 beobachteten exothermen Umwandlungen des Aluminiumoxyds.

²⁾ Vgl. vor allem auch die von CH. SLONIM, Z. Elektrochem. 36 (1930), 439 röntgenspektroskopisch verfolgten Entwässerungsvorgänge und andere Ergebnisse der vorliegenden Mitteilungsreihe. Auch für die nach V. KOHLSCHÜTTER nach anderen Reaktionstypen topochemisch entstandenen Stoffe dürften sich prinzipielle Analogien aufweisen lassen. Vgl. hierzu auch die Problemstellung bei V. KOHLSCHÜTTER u. M. CHRISTEN, Helv. chim. Acta 17 (1934), 1094; Chem. Zbl. 1935 I, 1167.

³⁾ 67. Mittlg.: G. F. HÜTTIG u. F. KÖLBL, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 289; vgl. insbesondere Abschnitt 5.

daß ein durch Entwässern eines amorphen Aluminiumoxydhydrat-Gels entstandenes amorphes $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ bei der Wiederbewässerung wieder ein amorphes Aluminiumoxydhydrat gibt, wohingegen ein durch Entwässern eines kristallisierten Bayerit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entstandenes amorphes $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ bei der Wiederbewässerung den kristallisierten Bayerit gibt. Da das Präparat (in diesem Falle $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$) sich noch gewissermaßen an den Stoff erinnert, aus welchem es hergestellt wurde, so ist es wohl ein anschauliches und hypothesenfreies Bild, wenn man in solchen Fällen von einem „Gedächtnis“ oder „Erinnerungsvermögen“ der festen Materie spricht.

Die im nachfolgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse wollen einen Beitrag zu diesen Fragen bringen.

2. Versuche mit Aluminiumoxyden, welche durch thermische Zersetzung verschiedener Aluminiumsalze entstanden sind

Zur Darstellung der verschiedenen Aluminiumoxyde wurden die folgenden Ausgangspräparate verwendet:

A) Basisches Aluminiumformiat $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach der Vorschrift von R. WEINLAND und A. STARK (GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., Aluminium B, S. 294) hergestellt.

B) Basisches Aluminiumacetat $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bezogen als „Aluminium aceticum basicum purum plv.“ von E. MERCK.

C) Neutrales Aluminiumacetat $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; dieses wurde hergestellt, indem $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch 24-stündiges Erhitzen im elektrischen Ofen bei 90° entwässert und hierauf 5 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid unter Verwendung eines Rückflußkühlers gekocht wurde. Das sich hierbei bildende Acetylchlorid wurde dann abdestilliert und der Niederschlag mit Essigsäureanhydrid gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Glühverlust 77,9% (theoretisch: 75,0%).

D) Saueres Aluminiumoxalat $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 18\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bezogen von Schuchardt als „Aluminium oxalicum, doppelt gereinigt“. (Vgl. GMELIN's Handbuch, 8. Aufl. Aluminium B, S. 302.)

E) Neutrales Aluminiumtartrat $\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$, von Schuchardt bezogen als „Aluminium tartaric. puriss“. (Vgl. GMELIN's Handbuch, 8. Aufl. Aluminium B, S. 303.)

F) Neutrales Aluminiumzitrat $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ von Schuchardt bezogen als „Aluminiumzitrat rein“.

G) Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bezogen als Aluminium nitricum cryst. „MERCK“.

Aus diesen Ausgangsstoffen wurden durch Erhitzen bei der Temperatur t in der Dauer von τ Stunden (vgl. Tabelle 1) die Aluminiumoxydpräparate dargestellt. Hierbei waren folgende Umstände zu berücksichtigen: 1. Die Erhitzungsdauer bzw. die Erhitzungstemperatur darf nicht so hoch sein, daß bereits ein weitgehend

gealtertes Aluminiumoxydpräparat resultiert. Dieser Forderung konnte nur in dieser Weise Rechnung getragen werden, daß keine vollständige Zersetzung abgewartet wurde, sondern noch ein gewisser, durch hohes Glühen verflüchtigbarer Anteil in den Präparaten verblieb (Glührückstand); seine Unvermeidbarkeit und seine prinzipielle Bedeutung wird später noch betrachtet werden. 2. Während der Zersetzung darf kein Schmelzen des Bodenkörpers stattfinden, da dann kaum mehr erwartet werden darf, daß irgendwelche Auswirkungen des Gitterbaues des Ausgangspräparates in dem entstehenden Präparat noch vorhanden sein könnten. In dieser Beziehung ergaben sich lediglich Schwierigkeiten bei der Darstellung des von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ausgehenden Präparates, weil diese Verbindung schon bei etwa 70° in ihrem Kristallwasser schmilzt. Deshalb wurde hier das Ausgangspräparat zunächst mehrere Tage über konzentrierter Schwefelsäure und unter häufigem Umrühren und Zerkleinern bei Zimmertemperatur getrocknet, dann 20 Stunden lang bei 65° unter dauerndem Umrühren im elektrischen Ofen gehalten und dann erst bei allmählich ansteigender Temperatur auf 150° gebracht und bei dieser Temperatur während τ Stunden gehalten. 3. Es muß für eine gleichmäßige Erhitzung der gesamten Substanz Sorge getragen werden. Dies wurde so bewerkstelligt, daß die Substanz in einer in dem gut isolierten elektrischen Ofen befindlichen Platinschale durch einen mechanisch betriebenen Rührer aus Jenaer Glas dauernd bewegt wurde; das der Temperaturmessung dienende Thermoelement lag in der Achse des Rührers, und seine Lötstelle befand sich dicht über der Mitte der Platinschale.

Die unter Einhaltung dieser Richtlinien dargestellten Präparate waren weiß, nur die aus dem Tartrat und Zitrat hergestellten Präparate zeigten — wohl infolge Abscheidung einer geringen Kohlenstoffmenge — eine schwache Verfärbung.

Von den so erhaltenen Präparaten wurde unter stets gleichen äußeren Umständen die Menge Al_2O_3 bestimmt $= a$ (Gramm), welche aus einer Einwaage von 0,8000 g bei 20° (Thermostat) unter konstantem Rühren¹⁾ in 500 cm^3 einer Säure von der Konzentration c (Mole/Liter) nach der Zeit τ' Minuten in Lösung geht. Auf diese Weise wurde die Auflösungsgeschwindigkeit eines jeden Präparates in folgenden Säuren bestimmt: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure und Salpetersäure; es sind dies also die gleichen Säuren, deren Aluminiumsalze zur Herstellung der untersuchten Präparate verwendet wurden.

¹⁾ Vgl. 99. Mittlg.: G. F. HÜTTIG u. E. ZEIDLER, Koll.-Ztschr. 75 (1936), 170.

Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Al_2O_3 -Menge erfolgte so, daß nach Ablauf der Zeit τ' die Flüssigkeit mit der Suspension rasch durch einen Berliner Porzellanfiltertiegel hindurchgegeben wurde und in 50 cm^3 des klaren Filtrates das Aluminium als Aluminium-ortho-oxy-chinolat gefällt und ausgewogen wurde. Für unsere Zwecke zeigte sich diese Al-Bestimmung der mit einer Fällung mit Ammoniak arbeitenden entschieden überlegen¹⁾. Es wurde so verfahren, daß die abpipettierte 50 cm^3 Lösung auf 150 cm^3 verdünnt wurden, dann mit Ammoniak bis zum Methylrotumschlag neutralisiert und hierauf in der Kälte unter dauerndem Umrühren tropfenweise mit Ortho-oxy-chinolinacetat versetzt wurden. Den ausfallenden Niederschlag ließ man am Wasserbad absitzen. Nach dem Abkühlen wurde durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der aus $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ bestehende Niederschlag gewogen. — Dort wo oxalsaure, weinsaure oder zitronensaure Lösungen vorlagen, wurde die Lösung vor der Al-Bestimmung eingedampft, der Rückstand schwach gegläht. Nach dem Erkalten wurde er mit wenig konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen, verdünnt, vom ausgeschiedenen Kohlenstoff abfiltriert und nach Zusatz von 10 cm^3 Eisessig zu dem Filtrat wurde die Al-Bestimmung wie oben angegeben durchgeführt. — Auch bei den salpetersauren Lösungen wurde zunächst zur Trockne eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und 10 cm^3 Eisessig zugesetzt.

Die Ergebnisse der Lösbarkeitsbestimmungen sind unter Verwendung der vorhin definierten Bezeichnungsweise in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. In der Kolonne 5 bedeutet x die Anzahl Prozente verflüchtigbarer Bestandteile (bestimmt durch hohes Glühen), welche das untersuchte Präparat noch enthält.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ausgangs- präparat	Bezeichnung	Daten der Herstellung			Dauer der Lsg.- Vers. = τ'	a (= Ergebnisse der Lösungsversuche)					
		t	τ	$x\%$		Ameisen- säure $c=3,000$	Essig- säure $c=5,000$	Oxal- säure $c=0,630$	Wein- säure $c=1,000$	Zitro- nensäure $c=0,710$	Salpet- säure $c=2,000$
A	Al-formiat	300	12	9,2	60	0,3916	0,1199	0,5421			
B	Bas. Al-acetat	300	12	8,4	20	0,1336	0,0475	0,3253	0,0491	0,0301	0,2972
C	Neutr. Al-acetat	300	5	22,5	10		0,0506				0,4157
D	Saures Al-oxalat	300	12	7,1	300	0,0918	0,0064	0,0279	0,0098		
E	Neutr. Al-tartrat	300	17	37,2	300		0,0044	0,2395	0,0206	0,0193	
F	Al-citrat	300	17	58,1	300		0,0262		0,0226	0,0182	
G	Al-nitrat	300	12	11,2	60		0,000				0,000
G	Al-nitrat	150	40	41,9	300		0,0149				0,2105

Da die Lösbarkeit von manchen Faktoren abhängt, welche nichts mit der spezifischen Beschaffenheit des Bodenkörpers zu tun haben (wie z. B. Oberflächengröße), und da auch bei den verschiedenen Lösungsmitteln einige unspezifische Größen (Konzentration und

¹⁾ Vgl. R. BERG, Z. analyt. Chem. 71 (1927), 369.

Löslichkeitsdauer) verschieden sind, so ist nur eine Betrachtungsweise sinnvoll, bei welcher nur solche Ergebnisse verglichen werden, bei denen sich die unspezifischen Eigenschaften heraus kürzen. Zu einer solchen Fassung der Ergebnisse gelangen wir auf einem Wege, den das folgende Beispiel erläutert: Das aus dem basischen Aluminiumformiat dargestellte Präparat ist 3,266 ($= 0,3916 : 0,1199 = q_1$) mal lösbarer in Ameisensäure als in Essigsäure. Das aus basischem Aluminiumacetat (das also das Salz der zum Vergleich herangezogenen Säure ist) hergestellte Präparat ist nur 2,813 ($= 0,1336 : 0,0475 = q_2$) mal lösbarer in der gleichen Ameisensäure als in der gleichen Essigsäure. Demnach gibt der Quotient $= Q = 3,266 : 2,813 = 1,16$ ein Vergleichsmaß für das Verhalten gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln. In der Tabelle 2 sind diese Q -Werte für diejenigen Präparate angegeben, welche aus den in der Kolonne 1 und 2 angegebenen Ausgangspräparaten gewonnen wurden. Die Kolonnen 4—10 zeigen die Präparate an, gegen welche der Vergleich erfolgte.

Tabelle 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bezeichnungsweise des Ausgangs- präparates		„Eigensäure“	Al- formiat	Bas. Al-acetat	Neutr. Al-acetat	Saures Al-oxalat	Neutr. Al-tartrat	Al-zitrat	Al-nitrat
A	Al-formiat	Ameisensäure	1	1,16		0,22			
B	Bas. Al-acetat	Essigsäure	1,16	1		0,64	4,53	1,10	2,26
C	Neutr. Al-acetat	Essigsäure			1				1,72
D	Sauerer Al-oxalat	Oxalsäure	0,22	0,64		1	0,24		
E	Neutr. Al-tartrat	Weinsäure		4,53		0,24	1	0,86	
F	Al-zitrat	Zitronensäure		1,10			0,86	1	
G	Al-nitrat	Salpetersäure		2,26	1,72				1

Ist $Q > 1$, so liegt eine größere spezifische Lösbarkeit in bezug auf diejenige Säure (= „Eigensäure“) vor, deren Salz das Ausgangspräparat darstellte. Dies ist immer der Fall, wenn man die aus basischem Aluminiumformiat (A), basischem Aluminiumacetat (B), neutralem Aluminiumacetat (C), neutralem Aluminiumtartrat (E), neutralem Aluminiumzitrat (F) und Aluminiumnitrat (G) hergestellten Präparate in irgendeiner Kombination vergleicht (nur der Q -Wert, welcher sich aus einem Vergleich der aus Aluminiumzitrat und Aluminiumtartrat hergestellten Präparate ergibt, liegt klein wenig unter dem Werte 1). Grundsätzliche Abweichungen von dieser Regel werden immer dort erhalten, wo das aus dem saueren Aluminiumoxalat hergestellte Präparat zum Vergleich herangezogen wird. Vielleicht darf

hier nicht übersehen werden, daß in diesem Falle das als Ausgangspräparat verwendete Salz sich im Typus wesentlich von den übrigen unterscheidet.

3. Das Erinnerungsvermögen von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Verlaufe ihrer thermischen Zersetzung¹⁾

Die im vorigen Abschnitt untersuchten Präparate enthielten stets noch einen gewissen Anteil von solchen Bestandteilen, welche sich durch höheres Erhitzen aus dem festen Bodenkörper austreiben lassen. Diese verflüchtigbaren Anteile bestehen naturgemäß aus den flüchtigen Komponenten, welche auch an dem Aufbau des Ausgangsstoffes beteiligt sind. Die Erfahrungen verschiedener Autoren (z. B. R. FRICKE, O. HAHN) und auch unsere eigenen Erfahrungen drängen zu der Annahme, daß zur Erhaltung des „aktiven Zustandes“ eines Oxydes — d. h. also eines Zustandes, welcher instabil ist und sich unter anderem auch durch eine unvollkommene Gitterdurchbildung und einen oft erheblich höheren Energiegehalt im Vergleich zu dem stabilen Oxyd auszeichnet — zumindest noch kleine letzte Reste dieser verflüchtigbaren Anteile innerhalb des festen Oxydes erforderlich sind. Gleichzeitig mit der Umkristallisation des aktiven Oxydes in das stabile Oxyd werden diese letzten verflüchtigbaren Anteile aus dem festen Bodenkörper ausgetrieben. Daß sie nicht das eigentliche Wesen des aktiven Zustandes ausmachen, ist wohl hinlänglich sichergestellt; ob sie aber zur Erhaltung des aktiven Zustandes beitragen oder nur unvermeidliche Einschlüsse sind, welche erst durch einen Rekristallisationsvorgang entfernt werden können, möge noch dahin gestellt bleiben; da gute Gründe für die Annahme bestehen, daß solche letzte Anteile (in variabler Konzentration) mit der Grundsubstanz zu einer einzigen festen homogenen Phase vereinigt sind (vgl. z. B. das typische Verhalten der letzten Wasseranteile bei der Entwässerung eines Oxydhydrates), so gewinnt die erstere Vorstellung an Wahrscheinlichkeit.

Auf alle Fälle ist es richtig, die Zustände der aktiven Oxyde als Zweikomponentensysteme zu betrachten (Oxyd + verflüchtigbare Komponente), für welche das reine Oxyd einen — nach den bisherigen Erfahrungen praktisch zumindest nur sehr schwer erreichbaren — Grenzfall darstellt.

Ein erster vorläufiger Beitrag zu der Frage, wie sich die von uns als „Erinnerungsvermögen“ oder „Gedächtnis“ bezeichneten Merkmale im Verlaufe der thermischen Zersetzung eines Ausgangsproduktes —

¹⁾ Vgl. 103. Mittlg.: G. F. HÜRRIG, Monatsh. 69 (1936), 59, Fig. 7.

also bei steter Abnahme der verflüchtigbaren Komponente — ändern, soll durch die Mitteilung der nachfolgenden Versuchsergebnisse erfolgen.

Als Ausgangspräparate wurden für diese Versuchsreihen verwendet das Aluminiumnitrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und das basische Aluminiumacetat $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, so wie sie in dem vorangehenden Abschnitt 2 als Präparat G bzw. B beschrieben sind. In genau der gleichen Weise, wie im vorigen Abschnitt die für die Lösbarkeitsversuche bestimmten Präparate durch thermische Zersetzung des Ausgangspräparates entstanden sind, wurde hier aus jedem der beiden Ausgangspräparate durch Variation der Erhitzungstemperatur ($=t$), Erhitzungsdauer ($=\tau$ Stunden) je eine Reihe von Präparaten hergestellt, deren Glieder sich untereinander durch den prozentualen Gehalt ($=x\%$) an verflüchtigbaren Bestandteilen den („Glühverlust“) unterscheiden; von diesen Präparaten wurden in genau der gleichen Art, wie dies im Abschnitt 2 beschrieben ist, die Lösbarkeiten in Salpetersäure und in Essigsäure bestimmt. Die Daten für die Herstellung der einzelnen Glieder jeder Reihe und die Ergebnisse der an ihnen ausgeführten Lösbarkeitsuntersuchungen sind mit der gleichen Bezeichnungsweise, wie sie für Tabelle 1 vereinbart wurde, in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ausgangspräparat	Daten der Herstellung			Dauer d. Lösungsvers. $=\tau'$	a (= Ergebnisse der Lösungsversuche)			
Bezeichnung	t	τ	$x\%$		Salpetersäure $c = 2,000$	Essigsäure $c = 5,000$	Wasser	
G Al-nitrat	150	10	55,7	20	0,3326	0,0777		
„ „	150	15	46,6	45	0,3107	0,0270	0,0456	
„ „	150	20	43,3	60	0,2905	0,0090	0,0430	
„ „	150	40	41,9	300	0,2100	0,0140		
„ „	150	60	40,2	300	0,1100	0,0160	0,0410	
„ „	200	20	31,3	300	0,0830	0,0045	0,0270	
B Neutr. Al-acetat	300	0,5	75,2	20	0,2466	0,0406		
„ Bas. Al-acetat	—	0	71,1	20	0,2520	0,0896		
„ „	300	6	31,2	20	0,4857	0,1751		
„ „	300	18	12,9	60	0,5395	0,0870		
„ „	370	20	8,8	60	0,5428	0,0860		
„ „	300	12	8,4	20	0,2972	0,0475		
„ „	400	6	4,8	30		0,0458		

In der Fig. 1 ist auf der Abszissenachse der prozentuale Anteil ($=x\%$), der in dem untersuchten Körper noch enthaltenen verflüchtigbaren Bestandteile aufgetragen. Im obersten Feld der

gleichen Figur sind die Lösbarkeiten ($=a$) eingetragen, soweit es die aus Aluminiumnitrat gewonnenen Präparate betrifft, wobei die

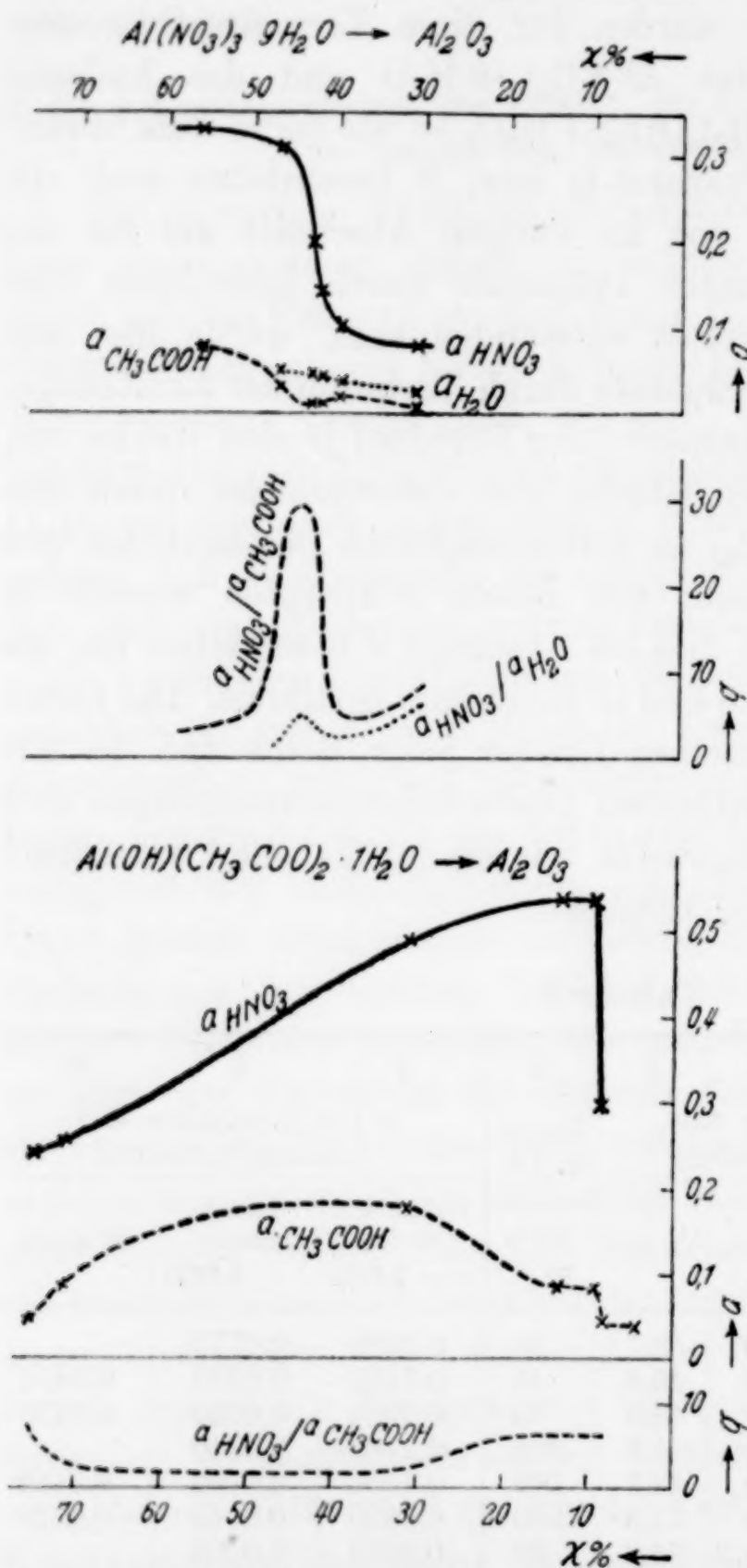


Fig. 1. Lösbarkeiten von unvollständig zersetzten Aluminiumnitrat und Aluminiumacetat in Salpetersäure bzw. Essigsäure und die daraus abgeleiteten Vergleichsgrößen

sowohl absolut als auch im Vergleich zu den Lösbarkeiten in Salpetersäure sehr gering ist — geringer sogar als in reinem Wasser — wohingegen sie in bezug auf die aus basischem Aluminiumacetat gewonnenen Präparate beachtlich groß ist.

voll ausgezogene Kurve für Salpetersäure, die gestrichelte für Essigsäure und die punktierte für Wasser als Lösungsmittel gilt. In der gleichen Weise sind in Fig. 1 im dritten Feld (von oben) die Lösbarkeiten für die aus dem basischen Aluminiumacetat dargestellten Präparate gezeichnet. Es fällt auf, daß innerhalb der untersuchten Gebiete mit fortschreitender Annäherung gegen das Al_2O_3 (für welches $x = 0$ ist) vielfach ein dauerndes Absinken der Lösbarkeit beobachtet wird, daß aber auch bei einzelnen Kurven in diesem Richtungssinne ein starkes Ansteigen der Lösbarkeit gegen ein Maximum beobachtet wird (vgl. hierzu insbesondere die Kurve a_{HNO_3} für die aus dem basischen Aluminiumacetat gewonnene Präparatenreihe). Es fällt ferner auf, daß die Lösbarkeit in Essigsäure für die aus Aluminiumnitrat gewonnenen Präparate so-

Aufschlußreicher sind auf alle Fälle auch hier wieder solche Vergleichswerte, bei welchen sich die mehr willkürlichen und schwer vergleichbaren Einflüsse herauskürzen. Zu diesem Zwecke sind zunächst in Fig. 1 (zweites Feld von oben) für die aus Aluminiumnitrat gewonnene Präparatenreihe die Quotienten aus der Lösbarkeit in Salpetersäure und Essigsäure ($=q_1 = a_{\text{HNO}_3}/a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) und in gleicher Weise die Quotienten aus der Lösbarkeit in Salpetersäure und Wasser ($=q' = a_{\text{HNO}_3}/a_{\text{H}_2\text{O}}$) eingetragen, während in der Fig. 1 unterstes Feld der Quotient ($=q_2 = a_{\text{HNO}_3}/a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) für die aus dem basischen Aluminiumacetat gewonnene Präparatenreihe gezeichnet ist. Hier fällt vor allem auf, daß sowohl q_1 als auch q_2 im Verlaufe der thermischen Zersetzung durch ein hohes Maximum hindurchgehen, daß also die Lösbarkeit in denjenigen Lösungsmitteln (HNO_3 und H_2O), welche auch Komponenten des Ausgangsmaterials (Nitrat, Kristallwasser) und somit der ganzen Reihe sind, im Vergleich zu der Lösbarkeit in einer systemfremden Komponente (CH_3COOH) durch außerordentlich hohe Werte hindurchgeht. Das Gleiche, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, zeigt sich in bezug auf die aus dem basischen Aluminiumacetat gewonnene Präparatenreihe. Die Werte $a_{\text{Eigensäure}}/a_{\text{Fremdsäure}} = a_{\text{CH}_3\text{COOH}}/a_{\text{HNO}_3}$ durchschreiten im Verlaufe der Zersetzung ein (breites) Maximum, welches sich in der Fig. 1 (unterster Teil), wo die reziproken Werte dieses Ausdruckes auf der Ordinatenachse gezeichnet sind, als (flaches) Minimum abbildet. Der Denkungsweise der klassischen Chemie würde es entsprechen, in dem dem Maximum z. B. des q_1 entsprechenden Bodenkörpers eine maximale Anreicherung eines basischen Aluminiumnitrats von dieser Lösbarkeitscharakteristik zu suchen. Die zwei in der Literatur¹⁾ beschriebenen, durch thermische Zersetzung eines neutralen Aluminiumnitrats erhältlichen basischen Aluminiumnitrats sind das $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ von INAMURA²⁾ und das $4 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ von PARRAVANO und MALQUORI³⁾. Diese beiden Verbindungen haben einen größeren Glühverlust, als es unserem durch ein Maximum von q_1 gekennzeichneten Bodenkörper entspricht ($x = \text{etwa } 44\%$). Die klassische Deutungsweise ist aber keineswegs die einzig mögliche. Wir haben zahlreiche Beispiele (auch für Vorgänge der thermischen

¹⁾ Vgl. GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. System Nr. 35, Aluminium (B), S. 156.

²⁾ K. INAMURA, Mem. Sci. Kyoto Univ. 4 (1919), 108.

³⁾ N. PARRAVANO u. G. MALQUORI, Atti II. Congr. naz. Chim. pura appl. Palermo 1926, 1132.

Zersetzung des vorliegenden Reaktionstypus), bei denen Wendepunkte, namentlich solche, welche Maxima der Reaktivität bedeuten, durch die während einer Gitterumwandlung auftretenden Zustände bedingt werden¹⁾.

Da uns hier in erster Reihe die Zustände interessieren, welche durch einen geringen oder womöglich gar keinen Gehalt an verflüchtigen Bestandteilen gekennzeichnet sind, so können diese Fragen einstweilen aus der Diskussion ausscheiden.

Von einigen Präparaten wurden auch Röntgenaufnahmen gemacht, welche folgende Charakteristik ergaben:

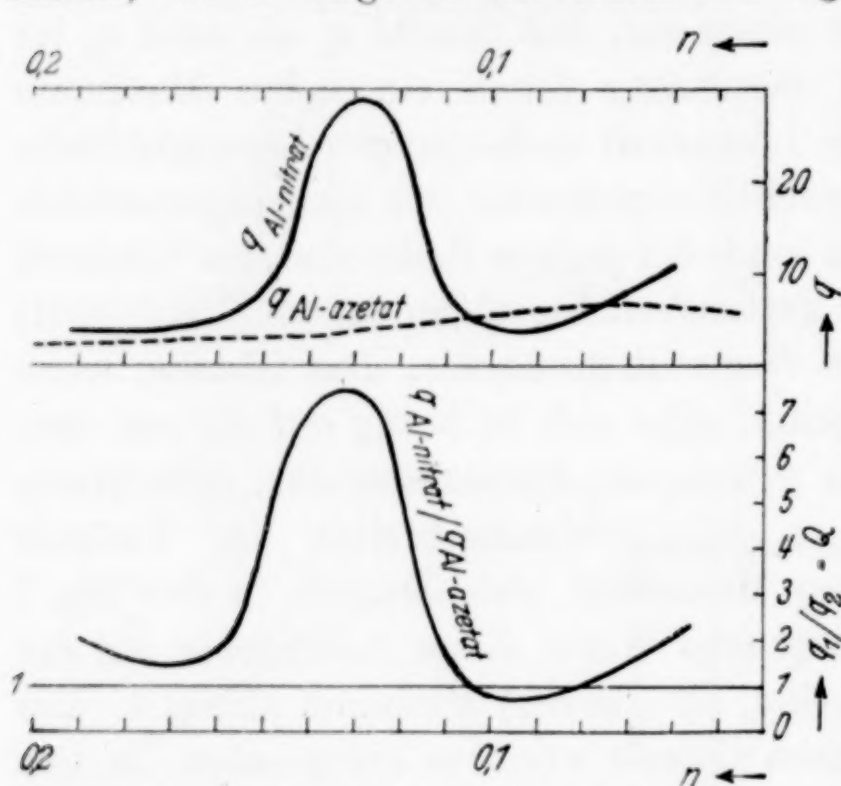


Fig. 2. Vergleich der Lösbarkeiten der durch Zersetzung von Aluminiumnitrat bzw. Aluminiumacetat gewonnenen Präparate

Das Ausgangspräparat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ zeigt die Merkmale einer gut kristallisierten Substanz, die trotz weitgehenden Zerreibens noch im wesentlichen aus einzelnen größeren Kristallen besteht (Laueeffekt).

Ein Präparat mit einem Glühverlust von 46,6% zeigt auch nach einer Belichtungsdauer (Fe-Strahlung) von 15 Stunden kaum merkliche Linien, es ist das jenes Präparat, bei wel-

chem die q -Werte (vgl. Fig. 1 unterer Teil) zu einem Maximum ansteigen.

Das Präparat mit einem Glühverlust von 31,3% zeigt neben der allgemeinen Schwärzung einige verschwommene Linien.

Schließlich sind in dem unteren Feld der Fig. 2 auf der Ordinatenachse die Werte für $q_1/q_2 = Q$ angegeben (über die Bedeutung von Q vgl. Abschnitt 2, letzter Absatz). Um hierbei solche Präparate der beiden Präparatenreihen in Relation zu setzen, deren verflüchtigen Anteile einander entsprechen, ist auf der Abszissenachse derjenige Bruchteil ($=n$) von dem gesamten verflüchtigen Anteil des Ausgangsstoffes eingetragen, welcher in dem jeweils untersuchten Bodenkörper noch vorhanden ist. Auf einer solchen gemeinsamen Abszissenachse sind in dem oberen Teil der Fig. 2 die Werte für q_1

¹⁾ Vgl. z. B. die diesbezüglichen Zusammenfassungen in unserer 103. Mitt. l. c.

(voll ausgezogen) und q_2 (gestrichelt), wohingegen im unteren Teil ihr auf die gleiche Abszissenachse bezogener Quotient q_1/q_2 dargestellt ist. Man sieht, daß — abgesehen von einer geringfügigen, die Versuchsfehler kaum merklich übersteigenden Überschneidung — die Q -Werte im ganzen Verlauf > 1 sind, d. h. daß die vergleichsweise Lösbarkeit der aus Aluminiumnitrat entstehenden Präparate in Salpetersäure größer ist und dementsprechend auch diejenige der aus basischem Aluminiumacetat entstandenen in Essigsäure größer ist. Sehr beachtenswert erscheint uns die Tatsache, daß die so gekennzeichneten Lösbarkeitsunterschiede ganz besonders wieder dort ansteigen, wo sich n dem Wert θ nähert, d. h. dort, wo man sich den Zuständen reiner Aluminiumoxyde nähert. An diesen qualitativen Feststellungen ändert sich nichts, wenn man die in bezug auf die Menge des verflüchtigen Anteils als vergleichbar angenommenen Präparate nach irgendeinem anderen Prinzip festsetzt; in dem oberen Teil der Fig. 2 würde dies immer nur eine gegenseitige Links-rechts-Verschiebung oder Verzerrung der beiden Kurven bedeuten, die innerhalb weiter Grenzen als Resultierende in dem unteren Teil der Fig. 2 eine oberhalb dem Werte 1 verlaufende Kurve ergeben. Ein solches Ergebnis trägt auch zur Rechtfertigung der im Abschnitt 2 befolgten Annahme bei, derzufolge bei dem qualitativen Vergleich der Oxyde gewisse — nicht zu große Mengen — an verflüchtigen Bestandteilen bzw. Unterschiede in denselben als nicht zu schwerwiegend angenommen wurden.

4. Versuche über die Veränderungen des Erinnerungsvermögens, welche durch ein Schmelzen des Bodenkörpers während des Zersetzungs Vorganges bewirkt werden

Bei der Herstellung der bisher beschriebenen Präparate wurde sehr genau darauf geachtet, daß während des Überganges von dem Ausgangspräparat zu dem untersuchten Präparat niemals auch nur ein teilweises Schmelzen eintrat; der Übergang der einen Kristallgitterart in eine andere vollzog sich also niemals auf dem Wege über den flüssigen Zustand. Ist die Ursache der als Erinnerungsvermögen bezeichneten Eigenschaften in gewissen Merkmalen zu suchen, welche das Kristallgitter des Ausgangsstoffes in dem aus ihm durch thermische Zersetzung neu entstandene Kristallgitter hinterlassen hat, so muß erwartet werden, daß bei einem Schmelzen des Ausgangsstoffes (welches ja eine vollständige Zerstörung des Gitters bedeutet) und nachherigem Auskristallisieren des neuen Stoffes aus der Schmelze ein solches Erinnerungsvermögen vollkommen aufgehoben wird. Dort, wo

eine Reihe von Umwandlungen der Bildung des untersuchten Präparates vorausgeht, ist zumindest zu erwarten, daß das Erinnerungsvermögen anders geartet ist, wenn auch flüssige Zwischenstufen vorhanden sind, als wenn solche vermieden werden. Um diese Sachlage experimentell zu prüfen, wurden folgende Orientierungsversuche ausgeführt:

Das gleiche Aluminiumnitrat, wie es auch als ein Ausgangspräparat bei den früher beschriebenen Versuchen angegeben wurde (vgl. Abschnitt 2, Präparat G), wurde auf 100° erhitzt, wobei es vollständig schmolz und eine thermische Zersetzung begann. Diesen Zersetzungs Vorgang ließ man sich so lange vollziehen, bis wieder der gesamte Bodenkörper erstarrt war. Hierauf wurde das Präparat während der Zeit τ (Stunden) auf die Temperatur t gebracht. Die sonstigen Darstellungsbedingungen, die Ausführung der Lösungsversuche und die Bezeichnungsweise sind die gleichen, wie sie für die in der Tabelle 3 gemachten Angaben gelten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 mitgeteilt.

Tabelle 4

t	τ	x %	τ'	a (Salpetersäure)	a (Essigsäure)
150	10	60,2	10	0,2945	0,2730
150	20	54,7	20	0,2162	0,1117
150	30	51,8	30	0,1888	0,0849
200	5	44,5	120	0,3607	0,1119

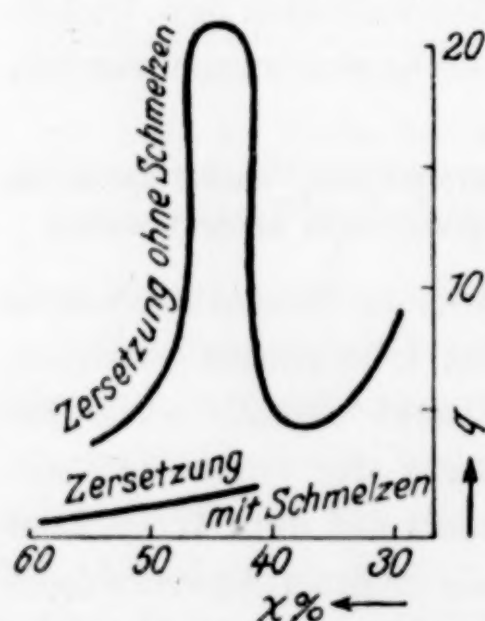


Fig. 3. Vergleichswerte über die Lösbarkeit von Präparaten, welche durch Zersetzung von Aluminiumnitrat ohne und mit Schmelzvorgängen entstanden sind

Die daraus berechneten Werte $q = a_{\text{HNO}_3}/a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (Ordinate) in der Abhängigkeit von dem „Glühverlust“ ($= x$; Abszisse) sind in der unteren Kurve der Fig. 3 bildlich dargestellt. In der gleichen Weise sind die analogen Werte für die ohne jedes Schmelzen erhaltenen Präparate (vgl. Abschnitt 3) in der oberen Kurve der Fig. 3 gezeichnet.

Aus der Fig. 3 ersieht man, daß ein vorübergehendes Schmelzen des Aluminiumnitrats im Verlaufe seiner Zersetzung das Verhältnis der Lösbarkeit in Salpetersäure und Essigsäure erheblich verkleinert, wobei

selbstverständlich Präparate mit gleichen Anteilen verflüchtigbarer Substanz ($= x$) verglichen werden. Das Erinnerungs-

vermögen an den ursprünglichen Zustand wird herabgesetzt. Ein auf der gleichen Grundlage gezogener Vergleich — der hier nur den Charakter einer Orientierung haben kann — der aus geschmolzenem Aluminiumnitrat hergestellten Präparate mit denjenigen ohne Schmelzung aus basischem Aluminiumacetat entstandenen zeigt, daß das Verhältnis der Lösbarkeit in Salpetersäure und Essigsäure im ersteren Falle nicht mehr viel höher als im letzteren Falle liegen kann.

In der Fig. 3 fällt ferner auf, daß das hohe Maximum der q -Werte, welches bei den aus Aluminiumnitrat ohne Schmelzen hergestellten Präparaten bei einem Glühverlust ($=x$) von etwa 45% beobachtet wurde, und in welchem wir die Auswirkung einer Gitterumwandlung vermuten, bei dem aus geschmolzenen Phasen entstandenen Präparaten nicht oder zumindest nicht an dieser Stelle beobachtet wird.

5. Das Erinnerungsvermögen verschieden hergestellter Strontiumchloridpräparate

Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen war vor allem der Wunsch maßgebend, die als Erinnerungsvermögen bezeichneten Eigenschaften auch an solchen Präparaten zu prüfen, welche sich mit Hilfe der üblichen analytischen Untersuchungsmethoden als frei von irgendwelchen Fremdbestandteilen erwiesen. Zu diesem Zwecke wurde ein Strontiumchlorid ($=$ Präparat H) aus Oktammin-Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ durch vollständigen Entzug des Ammoniaks bei möglichst tiefen Temperaturen und ein anderes Strontiumchlorid ($=$ Präparat I) aus Hexa-aquo-Strontiumchlorid $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durch vollständigen Entzug des Wassers unter ähnlichen Bedingungen hergestellt. Für jedes dieser beiden Präparate wurde das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit welchen Wasser und Ammoniak unter definierten Verhältnissen addiert werden, bestimmt. „Strontiumchlorid krist.“ von Kahlbaum wurde bei 60° geschmolzen und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis infolge der Verdampfung von Wasser wieder Verfestigung eintrat. Hierauf wurde unter Zusatz von Ammoniumchlorid weitgehend gepulvert und dann in einem trockenen Salzsäurestrom 2 Stunden lang auf 400° gehalten¹⁾. Hierauf wurde im Tensi-Eudiometer²⁾ in der üblichen Anordnung bei -15° an das Präparat Ammoniak angelagert, welches letzteres durch Abspaltung aus einem Silberchlorid-Ammoniakat gewonnen wurde. Nach 20 Stunden ergab sich ein Präparat von der Bruttoszusammensetzung $\text{SrCl}_2 \cdot 7,90 \text{NH}_3$. Durch Evakuieren bei 120° wurde

¹⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 322f.

²⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 161.

dann das gesamte Ammoniak wieder entfernt, wobei das Präparat H resultierte.

Ein anderer Teil des „Strontiumchlorids krist.“ von Kahlbaum wurde zweimal umkristallisiert und hierauf auf der Nutsche trocken gesaugt¹⁾. Das so entstandene Hydrat des Strontiumchlorids wurde im Tensi-Eudiometer unter den gleichen Verhältnissen vollständig

entwässert, wie dies oben für die Entfernung des Ammoniaks angegeben ist, wobei diesmal das Präparat I resultierte.

Von jedem Präparat wurden in streng vergleichbarer Weise die Geschwindigkeiten gemessen, mit welchen Ammoniak bzw. Wasser bei 21,0° C aufgenommen wird. Die Aufnahme von Ammoniak erfolgte im Tensi-Eudiometer, diejenige des Wassers in einem Vakuumexsikkator, welcher mit Schwefelsäure von der Dichte $d_{20} = 1,075$ ($p_{H_2O} = 16,55$ mm) beschickt war.

Die Ergebnisse sind unter Verzicht auf eine tabellarische Wiedergabe in der Fig. 4 bildlich dargestellt. In dem oberen Teil ist auf der Ordinatenachse die Anzahl Gramm (= α) Ammoniak

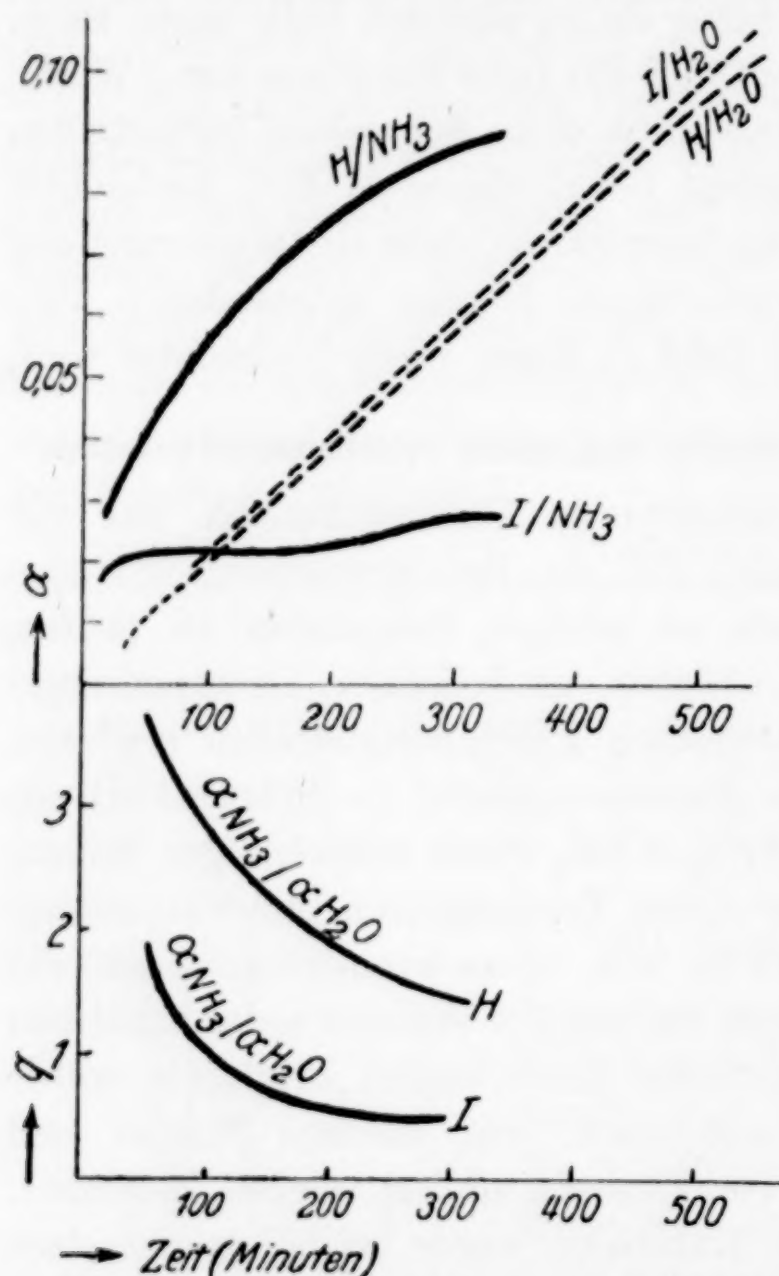


Fig. 4. Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von Strontiumchlorid-Hydraten bzw. -Ammoniakaten durch Addition der flüchtigen Komponente an Strontiumchloridpräparate verschiedener Vorgeschichte

bzw. Wasser aufgetragen, welche von einer Einwaage von 0,737 g Strontiumchlorid nach der auf der Abszissenachse angegebenen Zeit aufgenommen wurde. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Aufnahme von Ammoniak, die gestrichelten auf diejenige des Wassers. Die Bezeichnung des Präparates, auf welches sich die Untersuchungen beziehen, ist jedesmal der Kurve beigelegt. Jede Kurve ist durch etwa

¹⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG u. CH. SLONIM, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 66.

15 beobachtete Punkte belegt. Ergänzend sei angegeben, daß nach der Zeit von 1260 Minuten für die Kurve H/H_2O der Wert $\alpha = 0,1948$ und für die Kurve I/H_2O der Wert $\alpha = 0,2012$ und nach der Zeit von 1380 Minuten für die Kurve I/NH_3 der Wert $\alpha = 0,0305$ beobachtet wurde.

Im unteren Teil der Figur ist für die gleiche Abszissenachse das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Ammoniak- und Wasseraufnahme ($= \alpha_{NH_3}/\alpha_{H_2O} = q$) für das Präparat H (obere Kurve) und die analoge Darstellung für das Präparat I (untere Kurve) gegeben.

Man sieht, daß relativ (und auch absolut!) das aus dem Ammoniakat hergestellte Präparat rascher Ammoniak und das aus dem Hydrat hergestellte rascher Wasserdampf aufnimmt.

6. Schlußbemerkungen

Bei den in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Versuchen sind verschiedenartig Objekte (z. B. Aluminiumoxyde, Strontiumchloride) zur Untersuchung gelangt und verschiedenartige Methoden (Messung der Auflösungsgeschwindigkeiten und der Geschwindigkeiten, mit welchen sich Additionsreaktionen vollziehen) angewendet worden. Eliminiert man durch geeignete Vergleiche die mannigfaltigen und schwer übersehbaren Einflüsse, denen die hier zur Charakteristik herangezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten ausgesetzt sind, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß die Reaktionskinetik je nach der Vorgeschichte des an der Reaktion teilnehmenden Präparates individuelle Merkmale besitzt. Diese Merkmale lassen eine sehr nahe Beziehung zu dem Ausgangspräparat erkennen, aus welchem das untersuchte Präparat durch direkte Umbildung des Kristallgitters entstanden ist. Bei einem Vergleich chemisch identischer, aber der Herstellung nach verschiedener Präparate zeigt jedes Präparat im Vergleich zu den übrigen die größte Reaktionsgeschwindigkeit bei demjenigen Vorgang, welcher zu der Bildung seines Ausgangspräparates entweder in fester oder gelöster Form führt. Auf Grund dieser Feststellungen glauben wir berechtigt zu sein, von einem „Erinnerungsvermögen“ oder „Gedächtnis“ der festen Materie sprechen zu können.

Zur Erklärung dieser Erscheinung stehen derzeit vor allem die zwei folgenden Anschauungen zur Diskussion.

1. Man kann annehmen, daß in den Präparaten noch „Kristallkeime“ des Ausgangspräparates enthalten sind. Das würde in einfacher Weise denjenigen Typus von Erscheinungen erklären, wie er bei den vorangehenden mit den Strontiumchloridpräparaten ausgeführten Vorgängen (Abschnitt 5) vertreten ist. Das Erinnerungsvermögen bei

Auflösungsvorgängen auf der gleichen Grundlage zu erklären, ist nur unter Zuhilfenahme von komplizierten und nicht immer sehr wahrscheinlichen Hypothesen möglich. Auch ist bei einfachen Systemen nicht zu verstehen, warum noch Kristallkeime des Ausgangsstoffes vorhanden sein sollen, wenn der Stoff lange Zeit außerhalb des Existenzgebietes des Ausgangsstoffes gehalten wurde.

2. Als eine — auch röntgenspektroskopisch — erwiesene Regel muß es gelten, daß viele bei nicht zu hohen Temperaturen sich bildende anorganische Stoffe mit Fehlern im Kristallgitter behaftet sind. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die Menge, die Anordnung (Rhythmus) und vielleicht auch die Qualität dieser Fehler bei ein und demselben chemischen Individuum je nach dem Ausgangspräparat verschieden sein können. Es ist gut vorstellbar, daß die Beschaffenheit dieser Fehlanordnung relativ günstig für solche Angriffe ist, welche zu einer Rückbildung des festen oder gelösten Ausgangsstoffes führen. Eine solche Vorstellung kann aber erst dann ihre volle Berechtigung erlangen, wenn sie auf röntgenspektroskopischem Wege durch Feststellung verschiedener Fehlerkonstellationen (allgemeine Abweichungen vom gesunden Kristallgitter) erwiesen ist. Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen von BÜSSEM und Mitarbeitern¹⁾ geben bereits einige Ergebnisse in dieser Richtung. Wir bevorzugen diese Erklärungsweise einstweilen auch deshalb, weil sie eine nahe Beziehung zu dem aus der präparativen Chemie der Katalysatoren bekannten „Weichenstellereffekt“²⁾ gibt. Ebenso ist namentlich aus der sehr umfangreichen Patentliteratur über die Herstellung von festen Katalysatoren bekannt, daß die Wahl der zu ihrer Herstellung dienenden Ausgangsstoffe von entscheidender Bedeutung für ihre katalytische Wirksamkeit ist; es ist naheliegend, dies in Beziehung zu den hier als „Erinnerungsvermögen“ bezeichneten Erscheinungen zu bringen. Schließlich ist es sehr wahrscheinlich, daß auch manche individuelle Verschiedenheiten gleicher chemischer Substanzen, wie sie in Beziehung auf die Lösbarkeit und Aufschließbarkeit aus der analytischen und industriellen Chemie reichlich bekannt sind, von dem gleichen Gesichtspunkt aus betrachtet werden können.

¹⁾ Vgl. z. B. W. BÜSSEM u. F. KÖBERICH, Z. phys. Chem. (B) 17 (1932), 323, Abschnitt 5 und spätere Veröffentlichungen.

²⁾ Vgl. z. B. G. F. HÜTTIG, Monatsh. 69 (1936), 67f.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1936.

Über die Amide der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems¹⁾

Metallamide. I. Mitteilung

Von ROBERT JUZA

Mit 3 Figuren im Text

In der Literatur liegen zahlreiche, z. T. sehr mühevollc Untersuchungen über die Amide der ersten beiden Gruppen des periodischen Systems vor. Das Erkennen der allgemeinen Zusammenhänge war jedoch durch allzu viel Lücken erschwert. In den letzten Jahren haben wir eine Reihe von Untersuchungen über die Amide von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Zink und Cadmium durchgeführt, die es unter Verwendung des in der Literatur vorhandenen Materials ermöglichen, einen, wenn auch noch nicht lückenlosen Überblick über einige Eigenschaften der Amide der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems zu geben.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit²⁾ erscheint in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift, während im folgenden einige allgemeinere Gesichtspunkte zusammengestellt werden. Es sei erwähnt, daß die Angaben über Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Caesium-, Zink- und Cadmiumamid, wenn keine Zitate angeführt sind, unseren Arbeiten entnommen sind; Zahlenangaben ohne Zitat über andere Verbindungen entstammen den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH.

Im folgenden werden zunächst an Hand von Bildungswärmen und Angaben über die thermische Zersetzung der Amide die energetischen Verhältnisse besprochen. Unter Verwendung dieser Ergebnisse werden in einem zweiten Abschnitt die für diese Amide in Frage kommenden präparativen Methoden behandelt, sowie

¹⁾ Der Inhalt dieser Arbeit wurde zum Teil im Juli 1935 bei der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Königsberg vorgetragen. Vgl. Z. angew. Chemie 48 (1935), 469.

²⁾ Bei den Untersuchungen wurde ich von den Herren K. FASOLD, W. KUHN und CHR. HAEBERLE unterstützt.

die Aussichten, noch nicht oder nur unrein bekannte Amide herzustellen, besprochen. In dem nächsten Abschnitt werden dann einige Versuchsergebnisse behandelt, die Anhaltspunkte über die Konstitution der Amide geben und in einem vierten Abschnitt werden als weitere Auswertung der Untersuchungen die Protonenaffinitäten der NH_2^- -Gruppe und einiger verwandter Gruppen berechnet. Bei allen diesen Betrachtungen haben wir die sehr weitgehenden Parallelen zwischen den Amid- und Hydroxyden besonders berücksichtigt.

I. Energetische Verhältnisse

Um einen Überblick über die energetischen Verhältnisse zu erhalten, seien zunächst die Bildungswärmen der Metallamide zusammengestellt. In Tabelle 1 sind in den drei ersten Spalten die

Tabelle 1
Bildungswärmen der Amide, Hydroxyde und Oxyde

	I	II	III	IV	V	VI
	Amide	Hydroxyde	Oxyde	II—I	III—I	[Me] + (NH ₃)
Li	42	117	69	75	27	31
Na	27	103	51	76	24	16
K	27	103	44	76	17	16
Rb	27	102	42	75	15	16
Cs	28	101	42	73	14	17
$\frac{1}{2}$ Be	(30)	103	67	(73)	(37)	(19)
$\frac{1}{2}$ Mg	(35)	109	73	(74)	(38)	(24)
$\frac{1}{2}$ Ca	46	118	76	72	30	35
$\frac{1}{2}$ Sr	41	114	71	73	30	30
$\frac{1}{2}$ Ba	39	109	67	70	28	28
Cu	(— 5)		20		(25)	(— 16)
Ag	(— 20)		3		(23)	(— 31)
Au	(— 30)		— 6 ¹⁾		(24)	(— 41)
$\frac{1}{2}$ Zn	18	76	42	58	24	7
$\frac{1}{2}$ Cd	7	66	31	59	24	— 4
$\frac{1}{2}$ Hg	(— 15)		11		(26)	(— 26)

Bildungswärmen der Amide, Hydroxyde und Oxyde aufgeführt, in Fig. 1 sind die gleichen Werte graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Bildungswärmen von Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumamid praktisch gleich sind, die Bildungswärme des Lithiumamids liegt höher und schließt sich ihrer Größe nach den Bildungswärmen der Erdalkaliamide an. Ferner sind die Bildungswärmen

¹⁾ Bezieht sich auf $\frac{1}{2}\text{Au}_2\text{O}_3$.

von Calcium-, Strontium- und Bariumamid¹⁾ bekannt, die in dieser Reihenfolge langsam abfallen. Wenn man die Bildungswärmen der zweiwertigen Verbindungen halbiert, sind sie etwas größer als die der Alkalimetalle; die Bildungswärmen von Zink- und Cadmiumamid liegen wesentlich tiefer.

Auffallend ist die sehr weitgehende Parallelität zwischen den Kurven der Amide und der Hydroxyde. Diese erkennt

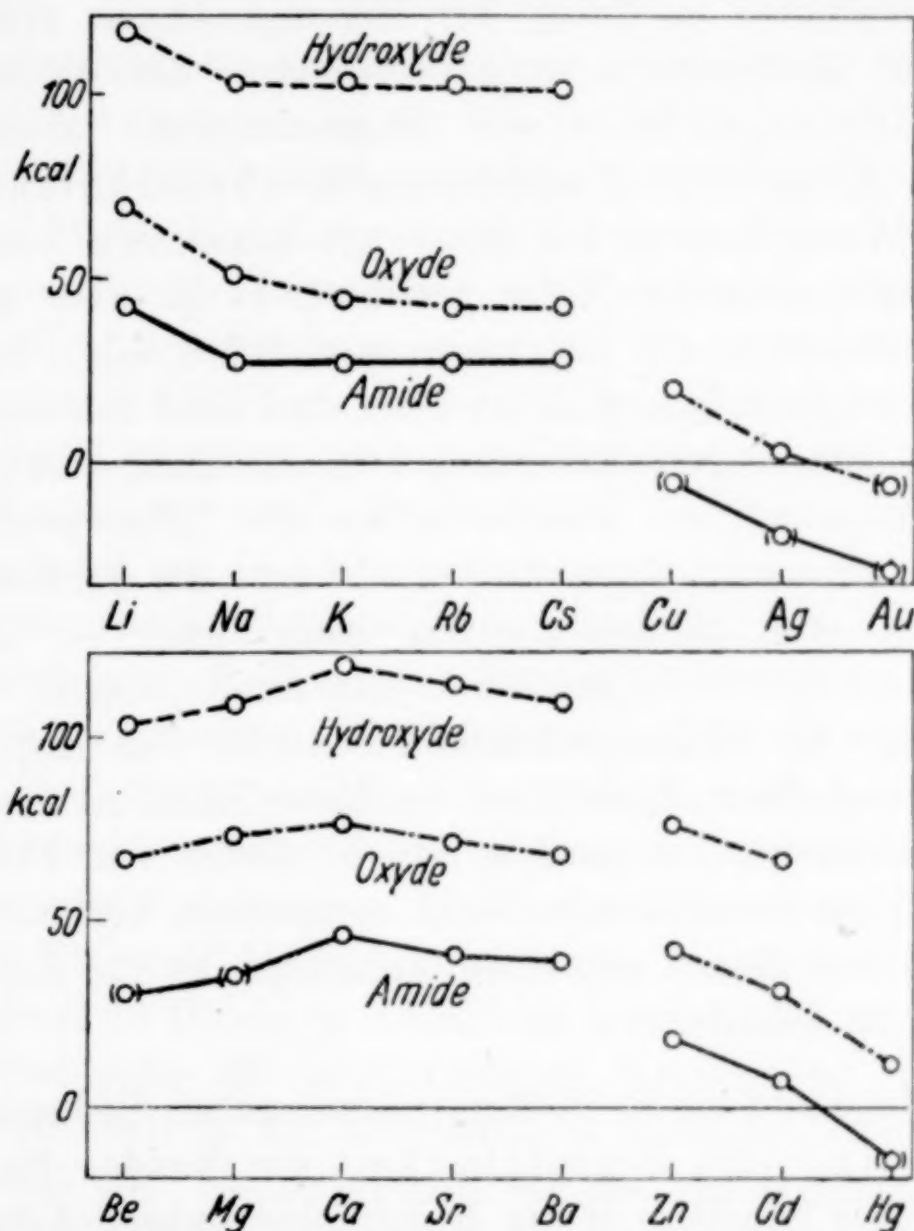


Fig. 1. Bildungswärmen der Amide, Hydroxyde und Oxyde der Metalle der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems

man besonders deutlich in Spalte IV der Tabelle 1, in der die Differenzen zwischen den Bildungswärmen der einander entsprechenden Hydroxyde und Amide eingetragen sind. Diese betragen in den beiden Hauptgruppen im Mittel 72 kcal, beim Zink und Cadmium sind sie jedoch deutlich kleiner.

Dieser Unterschied zwischen Haupt- und Nebengruppe ist am einfachsten dadurch zu erklären, daß die NH_2^- -Gruppe stärker

¹⁾ A. GUNTZ u. F. BENOIT, Ann. chim. phys. (9) 20 (1935), 5.

polarisierbar als die OH-Gruppe ist. Dadurch werden die in den Nebengruppen besonders wichtigen Polarisationsinflüsse, die zu einer Erhöhung der Gitterenergie führen, bei den Amiden größer als bei den Hydroxyden. Infolgedessen wachsen die Bildungswärmen der Amide gegenüber den Hydroxyden, da die Gitterenergien positiv in die Bildungswärmen eingehen. In den Abschnitten III und IV werden die Polarisationsinflüsse ausführlicher behandelt.

Die Parallelität im Gang der Bildungswärmen zwischen den Amiden und Hydroxyden wurde verwendet, um die noch nicht bekannte Bildungswärme von Magnesiumamid sowie die des noch nicht dargestellten Berylliumamids abzuschätzen. Die so erhaltenen Werte sind in der Figur mit Klammern versehen. Sie sind natürlich in keiner Weise gesichert, es ist aber andererseits nicht wahrscheinlich, daß sie nennenswert falsch sind. Im nächsten Abschnitt wird kurz darauf hingewiesen, daß diese Schätzungen auch mit einigen präparativen Erfahrungen im Einklang stehen.

Für einige weitere Metalle fehlen die Bildungswärmen der Hydroxyde; es wurden dann die Oxydwerte zur Schätzung herangezogen, die eine ähnliche, wenn auch nicht so ausgeprägte Parallelität zu den Bildungswärmen der Amide zeigen. Auf diese Weise wurden die Bildungswärmen der Amide von Kupfer, Silber, Gold und Quecksilber abgeschätzt. In diesen Fällen ist die Schätzung allerdings unsicherer; es handelt sich in diesen vier Fällen jedoch durchgehend um instabile oder leicht zersetzliche Verbindungen und es kam uns nur darauf an, einen Anhaltspunkt für den Grad der Instabilität zu erhalten.

Das gleiche Bild wie die Bildungswärmen geben die Beobachtungen über die thermische Zersetzbarkeit der Amide. Im folgenden sind die Amide ungefähr in der Reihenfolge sinkender Zersetzungstemperaturen aufgeführt, es muß aber berücksichtigt werden, daß die von verschiedenen Autoren stammenden Versuche nicht immer unter genau definierten Bedingungen durchgeführt sind und daher nur schwer miteinander verglichen werden können. Die Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumamide schmelzen unzersetzt; hingegen zersetzen sich die Amide des Calciums, Strontiums und Bariums¹⁾ bei 300—400°; das Magnesiumamid²⁾ zersetzt sich bei 350°. Lithiumamid schließt sich in seinem Verhalten im wesentlichen den Erdalkaliamiden an, indem es sich bei etwa 240° im Vakuum zu zersetzen

¹⁾ A. GUNTZ u. F. BENOIT, l. c.

²⁾ F. W. BERGSTROM, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 2848.

beginnt¹⁾. Niedriger liegen die Zersetzungstemperaturen in den Nebengruppen; Zink- und Cadmiumamid beginnen sich nach unseren Erfahrungen beim Erhitzen im Vakuum bei etwa 200° bzw. 120° zu zersetzen. Alle anderen Elemente geben entweder gar keine oder mehr oder weniger unbeständige, sogar explosible Amide, wie im nächsten Abschnitt noch kurz besprochen wird.

II. Präparative Methoden

Die naheliegendste, schon seit langem verwendete Methode zur Darstellung von Amiden ist die Umsetzung des Metalls mit Ammoniak, die der Umsetzung mit Wasser zum Hydroxyd entspricht. Es kann mit flüssigem und gasförmigem Ammoniak gearbeitet werden. Voraussetzung für die Verwendung von flüssigem Ammoniak ist die Löslichkeit des Metalls in Ammoniak. Es kommen also für diese Methode nur die Alkalimetalle und die drei Erdalkalimetalle in Frage. Die Umsetzung wird durch Belichtung und durch Platinmoor als Katalysator stark beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung haben wir, in Übereinstimmung mit Angaben von RUFF²⁾, für die verschiedenen Alkalimetalle sehr verschieden gefunden. Unter etwa vergleichbaren Bedingungen war die Umsetzung zu Caesiumamid in etwa 15 Minuten, zu Rubidiumamid in 1/2 Stunde und zu Kaliumamid in 1 Stunde erfolgt, während die Herstellung von Natrium- und Lithiumamid mehrere Tage in Anspruch nahm. Ähnlich wie die beiden zuletzt genannten Amide verhalten sich die Erdalkaliamide. Es fällt auf, daß die in schneller Reaktion sich bildenden Amide zugleich in flüssigem Ammoniak leicht löslich sind.

Die Umsetzung mit gasförmigem Ammoniak ist auf mehr Metalle anwendbar, da die Löslichkeit in flüssigem Ammoniak nicht Voraussetzung ist. Sie ist ebenso wie die vorhergehende Methode nur für unedle Metalle verwendbar. Da die Durchführbarkeit dieser Reaktion mit den Reaktionswärmen der Umsetzungen $[Me] + (NH_3) = [MeNH_2] + \frac{1}{2}(H_2)$ im Zusammenhang steht, sind diese Reaktionswärmen in Spalte VI der Tabelle 1 eingetragen. Die Reaktion verläuft bei den Alkalimetallen und den drei Erdalkalimetallen einwandfrei. Beim Zink (7 kcal), bei dem das Nitrid und auch dieses nur unter eng begrenzten Bedingungen gebildet wird³⁾, ist sie nicht

¹⁾ O. RUFF u. H. GEORGES, Ber. 44 (1911), 502.

²⁾ O. RUFF u. E. GEISEL, Ber. 39 (1906), 828.

³⁾ Eingehendere Untersuchungen über Zinknitrid werden wir demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlichen.

mehr durchführbar. Noch weniger wird sie beim Cadmium (-4 kcal) und den anderen Elementen mit negativen Reaktionswärmen geeignet sein. Keine abschließenden Untersuchungen liegen über das Beryllium und Magnesium vor: für Beryllium läßt sich eine Reaktionswärme von etwa 19 kcal abschätzen, die 9—16 kcal unter den Reaktionswärmen der Erdalkalimetalle liegt. Die Gewinnung des Berylliumamids auf diesem Wege erscheint demnach ziemlich aussichtslos. Es wird in der Literatur auch angegeben, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Berylliummetall direkt das Nitrid gebildet wird¹⁾. Hingegen erscheint es nicht ausgeschlossen, das Amid des Magnesiums (-24 kcal) auf diesem Wege zu erhalten. In der Literatur liegt nur ein Bericht über einen Versuch in dieser Richtung vor, der kein eindeutiges Ergebnis geliefert hat²⁾.

Bei einer dritten wichtigen Methode wird, analog der Fällung eines schwer löslichen Hydroxydes mit einer Lauge, das Metallamid aus einer Lösung eines Metallsalzes in flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid als schwerlöslicher Niederschlag ausgefällt. Die Methode hat den Vorteil, daß man mit ihr Amide erhalten kann, die bei höherer Temperatur nicht beständig sind. Demgegenüber stehen als Nachteile, daß sie experimentell ziemlich schwierig ist und nur dann angewendet werden kann, wenn das ausgefällte Metallamid mit Kaliumamid keine amonobasischen Salze, z. B. von der Zusammensetzung $K_2[Zn(NH_2)_4]$, bildet. Auf diesem Wege haben wir das Cadmiumamid³⁾ durch Fällen einer Lösung von Cadmiumrhodanid in flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid hergestellt. Auch hier ist es erforderlich, mit einem Kaliumamid-Unterschuß zu arbeiten, um die Bildung amonobasischer Salze zu vermeiden. Ferner ist mit einer grundsätzlich gleichen Methode von BERGSTROM das Amid des Magnesiums hergestellt worden⁴⁾.

Durch Umsetzung mit Kaliumamid ist ferner wiederholt versucht worden, die Amide von Kupfer, Silber und Quecksilber herzustellen. Die Reindarstellung dieser Amide bereitete allerdings zum Teil unüberwindliche Schwierigkeiten: beim Verdampfen des flüssigen Ammoniaks blieb ein Cuproimid⁵⁾ bzw. ein sehr explosives Silberamid⁶⁾ zurück. Die Anwendung der Methode auf Quecksilber-

¹⁾ F. FICHTER u. E. BRUNNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **93** (1915), 84.

²⁾ A. P. TERENTIEW, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 349.

³⁾ G. S. BOHART, Journ. phys. Chem. **19** (1915), 537.

⁴⁾ F. W. BERGSTROM, l. c.

⁵⁾ F. F. FITZGERALD, Journ. Am. chem. Soc. **29** (1907), 656.

⁶⁾ E. C. FRANKLIN, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 1.

salzlösungen lieferte im günstigsten Fall ein explosives Mercurinitrid¹⁾. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den für diese Verbindungen geschätzten negativen Bildungswärmen. Der endotherme Charakter macht es überhaupt unwahrscheinlich, daß man diese Amide in genügend reiner Form wird erhalten können; auch ist anzunehmen, daß man mit diesen Verbindungen, die bei der geringsten Veranlassung explodieren, nur sehr schwierig weitere Untersuchungen wird anstellen können. Nicht brauchbar ist die Umsetzung mit Kaliumamid u. a. für Zink und Beryllium, weil in diesen Fällen amonobasische Salze gebildet werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Metallamiden ist die Ammonolyse von metallorganischen Verbindungen. Die Methode wurde von uns bei der Darstellung des Zinkamids angewendet²⁾, indem wir in eine ätherische Lösung von Zinkdiäthyl Ammoniak einleiteten. Dabei scheidet sich das Amid unter gleichzeitiger Bildung von Äthan ab. Es wäre denkbar, daß das noch nicht dargestellte Berylliumamid über eine metallorganische Verbindung zugänglich ist.

III. Konstitutionsfragen

Bei den Amiden der Alkalimetalle handelt es sich zweifellos um Ionenverbindungen, nicht um Molekülaggregate. Zu diesem Ergebnis führen insbesondere die Angaben der Literatur, daß die elektrische Leitfähigkeit der Alkalamidschmelzen recht hoch ist. Allerdings sind die Angaben über die Zahlenwerte der Leitfähigkeit nicht ganz übereinstimmend. WÖHLER³⁾ hatte die spezifische Leitfähigkeit von geschmolzenem Natriumamid bei 215° zu 0,593, McGEE⁴⁾ bei 210° zu 1,665 reziproker Ohm gefunden, für Kaliumamid fand WÖHLER bei 340° 0,389. Der Wert von McGEE würde die Auffassung stützen, daß es sich bei den Amiden um Ionenverbindungen handelt, die in der Schmelze nahezu vollständig dissoziiert sind; die Werte von WÖHLER lassen hingegen auf eine Schmelze mit nur teilweiser Dissoziation schließen. Beide Autoren scheinen die Messungen, die erhebliche Schwierigkeiten bieten, sehr sorgfältig durchgeführt zu haben, WÖHLER mit Nickel-, McGEE mit Platin als Elektrodenmaterial. Was bezüglich der Ionenbindung für die Alkalimetallamide gilt, gilt wohl

¹⁾ E. C. FRANKLIN, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 1.

²⁾ E. FRANKLAND, Phil. Mag. (4) **15** (1858), 149.

³⁾ L. WÖHLER u. F. STANG-LUNG, Z. Elektrochem. **24** (1918), 261.

⁴⁾ J. M. McGEE, Journ. Am. chem. Soc. **43** (1921), 586.

auch für die sehr verwandten Erdalkaliamide und es liegen keine Gründe vor, diesen Bindungscharakter für die Amide der Nebengruppen abzulehnen.

In der Tabelle 2 sind die Dichten und Molekularvolumina der untersuchten Amide zusammengestellt; über die Erdalkaliamide liegen in der Literatur leider keine Angaben vor. Die Molekularvolumina gelten für Zimmertemperatur; von einer Berechnung der Nullpunktvolumina wurde abgesehen, da die Ausdehnungskoeffizienten nicht bekannt sind und die Korrektur nur angenähert durchgeführt werden könnte. In den weiteren Spalten der Tabelle 2 sind zum Vergleich die Molekularvolumina der Hydroxyde, ferner die Ioneninkremente der Metalle nach W. BILTZ¹⁾ und schließlich die hiermit durch Differenzbildung für die einzelnen Verbindungen berechneten Inkremente der NH_2^- - und der OH^- -Gruppe angegeben. Die NH_2^- -Inkremente schwanken innerhalb der üblichen Grenzen, als Mittelwert erhält man 19 cm^3 .

Tabelle 2
Molekularvolumina

	$d^{25/4}$	$\text{Me}(\text{NH}_2)_n$	$\text{Me}(\text{OH})_n$	Me^{n+}	NH_2^-	OH^-
Li	1,18	19,4	16,7	1,5	17,9	15,2
Na	1,39	28,0	18,8	6,5	21,5	12,3
K	1,65	33,4	27,5	16	17,4	11,5
Rb	2,59	39,3	32,0	20	19,3	12,0
Cs	3,44	43,4	40,7	26	17,4	14,7
Zn	2,13	45,7	32,2	3	21,3	14,6
Cd	3,05	47,3	29,8	6	20,6	11,9

Es interessiert, wie sich das NH_2^- -Inkrement gegenüber verwandten Inkrementen einordnet, da bei dem Fehlen von Radienangaben für das folgende ein Anhaltspunkt über die Größe des NH_2^- -Ions sehr erwünscht ist. Die Reihe

F^-	OH^-	NH_2^-	Cl^-
9,5	13	19	20

läßt den zu erwartenden Anstieg vom F^- zum NH_2^- -Ion erkennen. Von Wichtigkeit ist uns für die weiteren Überlegungen die Übereinstimmung der Größe der Cl^- - und NH_2^- -Ionen und die Stellung des OH^- -Inkrementes zwischen den F^- - und Cl^- -Inkrementen.

¹⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, L. Voss, Leipzig.

In Tabelle 3 sind die Schmelzpunkte der unzersetzt schmelzenden Alkalimetallamide zusammengestellt und in Fig. 2 zusammen mit den Schmelzpunkten der Alkalimetallhydroxyde und -halogenide eingezeichnet. Die Schmelzpunkte der Amide liegen am niedrigsten, sie schließen sich in ihrem Gang den Hydroxyden sehr weitgehend an. Wesentlich höher als die Amide und Hydroxyde folgen dann die Jodide, Bromide, Chloride und Fluoride.

Tabelle 3
Schmelzpunkte der Alkalimetallamide und -Hydroxyde

	Li	Na	K	Rb	Cs
Amide	374 ¹⁾	208 ²⁾	338 ³⁾	309	261
Hydroxyde . .	445	318	360	301	272

Zur Erklärung der niedrigen Schmelzpunkte der Amide und Hydroxyde ist folgendes zu sagen: Die Höhe der Schmelzpunkte geht bekanntlich der Größe der Schmelzwärme parallel, ferner hat man im allgemeinen eine Parallelität zwischen dem Gang der Schmelz- und der Siedepunkte. Da der Gang der Siedepunkte theoretisch leichter zu übersehen ist, besprechen wir zunächst diese und schließen auf die Schmelzpunkte zurück.

Die die Siedepunkte bestimmenden Verdampfungswärmen sind durch die Differenz zwischen Gitterenergie, richtiger Schmelzenergie und Molekülenergie und damit durch Radienverhältnisse und Polarisations-einflüsse bestimmt.

Bei den Alkalihalogeniden liegt der Siedepunkt im allgemeinen um so niedriger, je größer die Ionenabstände sind. Die diesem allgemeinen Gang widersprechende niedrige Lage der Siedepunkte von einigen Lithium- und Caesiumsalzen, die bei Lithiumjodid

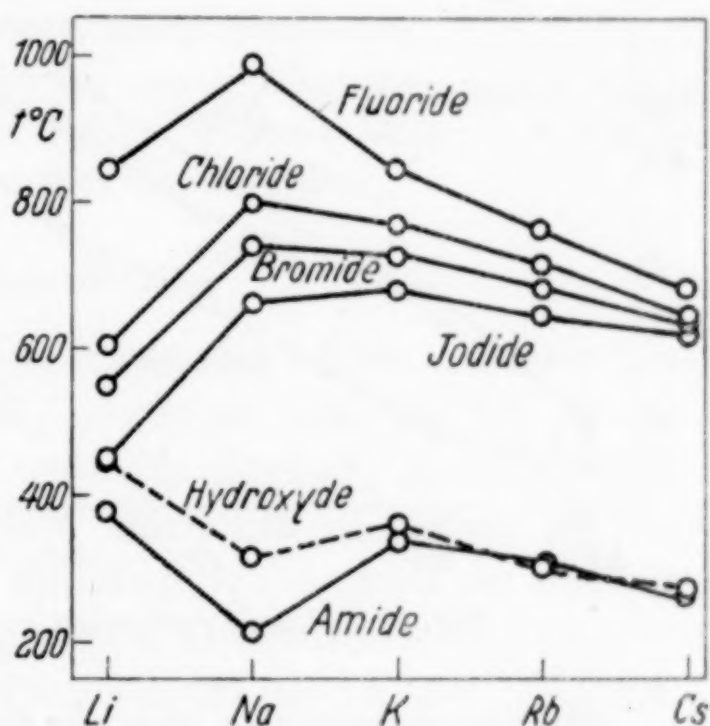


Fig. 2. Schmelzpunkte

¹⁾ O. RUFF u. H. GEORGES, Ber. 44 (1916), 502.

²⁾ J. M. Mc GEE, l. c. S. 127.

³⁾ W. WÖHLER u. F. STANG LUND, Z. f. Elektrochem. 24 (1918), 261.

und Caesiumfluorid am größten ist, ist nach FAJANS¹⁾ auf Polarisationsinflüsse, d. h. auf die Bildung induzierter Dipole beim Zusammentreffen sehr verschieden großer Ionen zurückzuführen. Der Gang der Schmelzpunkte ist ganz entsprechend.

Für die Amide und Hydroxyde wären nach der Größe der Anionen Schmelzpunkte zu erwarten, die zwischen denen der Fluoride und Chloride liegen. Daß die Schmelzpunkte niedriger sind, ist zweifellos ebenfalls auf Dipoleinflüsse zurückzuführen, hier sind jedoch vor allem die permanenten Dipolmomente der OH^- - bzw. NH_2^- -Gruppe von Wichtigkeit. KLEMM²⁾ hat bereits auf die verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkte einiger Hydroxyde hingewiesen und die vorstehende Erklärung angedeutet. Es ist anzunehmen, daß permanente Dipolmomente sich im Gitter wegen

dersymmetrischen Felder nur schwach auswirken, daß sie dagegen ein starkes Ansteigen der Schmelzenergie verursachen, da in der Schmelze sicherlich ein Teil der Ionen zu Molekülen zusammentritt. Dadurch wird die Schmelzwärme und der Schmelzpunkt dieser Verbindungen erniedrigt³⁾.

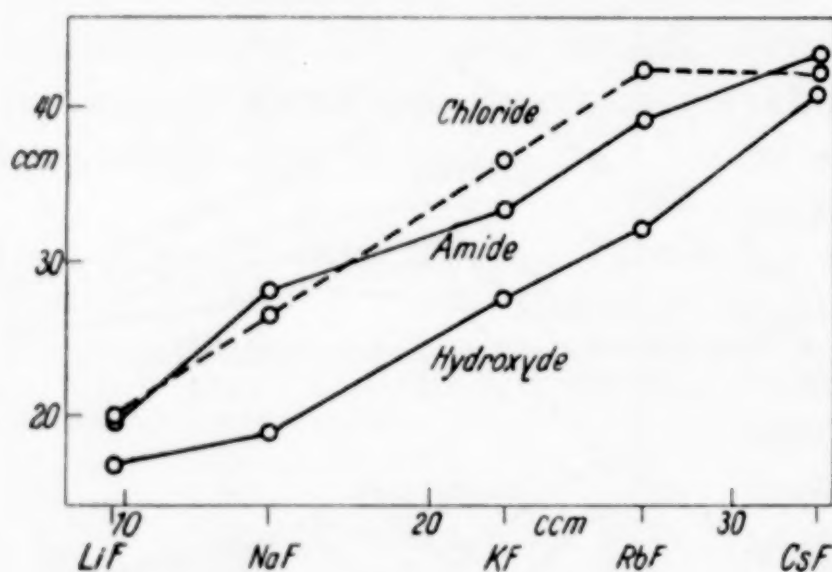


Fig. 3. Molekularvolumina

Röntgenuntersuchungen über die Gitterstruktur der Amide liegen zur Zeit noch nicht vor. Bisher hat man nur einige Anhaltspunkte, so z. B. aus dem Gang der Molekularvolumina. In der Fig. 3 sind die Molekularvolumina der Amide, Hydroxyde und Chloride der Alkalimetalle gegen die Molekularvolumina der Fluoride der gleichen Metalle aufgetragen. In dieser Darstellung macht sich ein Gitterwechsel in der Regel durch einen Knick der Kurve bemerkbar, wie im Fall des Caesiumchlorids deutlich erkennbar ist⁴⁾. Die Kurve der Amide hat einen deutlichen Knick zwischen Natrium- und Kaliumamid, demnach wäre an dieser Stelle ein Gitterwechsel wahrscheinlich. Ob der schwächere Knick zwischen Rubidium- und Caesiumamid die gleiche Ursache hat, ist weniger sicher.

¹⁾ K. FAJANS u. E. SCHWARTZ, Bodenstein-Festband der Z. phys. Chem. 1931, 717.

²⁾ W. KLEMM, Z. Elektrochem. 34 (1928), 523.

³⁾ Es fällt auf, daß die Schmelzpunkte von Lithiumhydroxyd und -amid verhältnismäßig hoch liegen, eine sichere Erklärung dafür kann zur Zeit nicht gegeben werden.

⁴⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 178.

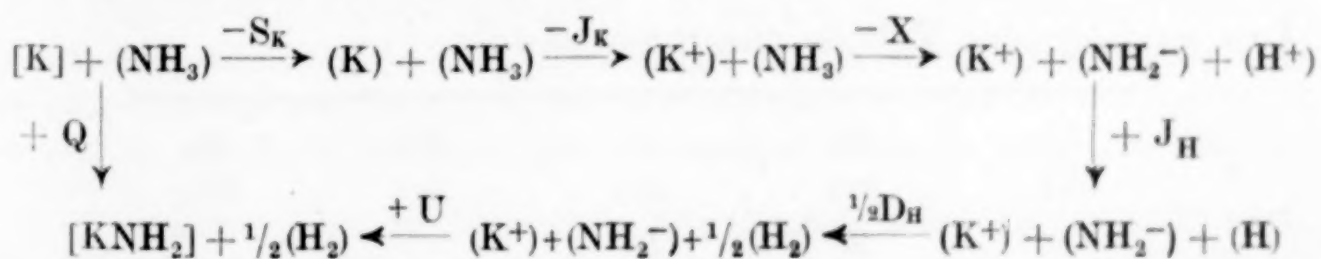
Eine Prüfung dieser Schlußfolgerungen durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen führte bis jetzt zu keinem eindeutigen Ergebnis. Zwar ergaben Lithium- und Natriumamid, die in gut ausgebildeten Kristallen vorlagen, gute, jedoch sehr linienreiche Bilder. Bei den drei anderen Alkaliaminen erhielten wir dagegen sehr schlechte Interferenzen, ebenso bei Zink- und Cadmiumamid. Bei den beiden letzteren werden sich besser kristallisierte Präparate kaum erreichen lassen, da Tempern wegen der leichten thermischen Zersetzbarkeit dieser Stoffe nicht möglich ist. Hingegen wollen wir versuchen, Kalium-, Rubidium- und Caesiumamid durch langsames Auskristallisieren aus flüssigem Ammoniak in gut kristallisiertem Zustand noch einmal herzustellen und röntgenographisch zu untersuchen.

Es liegen auch nur sehr wenig Strukturuntersuchungen an verwandten Stoffen vor: Es ist nur bekannt, daß Lithiumhydroxyd¹⁾ ein Schichtengitter hat und daß die Erdalkaliumide kubisch flächenzentriert kristallisieren²⁾. Schließlich ist zu berücksichtigen, daß das NH_2^- -Ion mit permanentem Dipol vermutlich die Ausbildung von Gittern bedingt, deren Koordinationszahlen niedriger sind, als die aus den Radienverhältnissen für starre Ionen berechneten.

Nach all dem wäre zu vermuten, daß Lithium- und Natriumamid analog dem Lithiumhydroxyd Schichtengitter haben³⁾, während Kalium-, Rubidium- und Caesiumamid Gitter höherer Symmetrie haben müßten.

IV. Protonenaffinitäten

1. Die Kenntnis der Bildungswärmen der Amide ermöglicht es, die Protonenaffinität der NH_2^- -Gruppe, also die bei der Anlagerung von H^+ an NH_2^- frei werdende Energie, mit Hilfe eines Kreisprozesses abzuschätzen. Diese Überlegungen liefern zugleich ein anschauliches Bild über den Einfluß von induzierten und permanenten Dipolen in den verschiedenen untersuchten Aminen. Als Beispiel für die Berechnung der Protonenaffinität (X) des NH_2^- -Ions sei folgender Kreisprozeß angegeben:



Von den für die Berechnungen erforderlichen Daten sind Bildungswärmen (Q), Ionisierungsspannungen (J), Sublimations-

¹⁾ TH. ERNST, Z. phys. Chem. B. 20 (1933), 65.

²⁾ H. HARTMANN, H. J. FRÖHLICH u. F. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 181.

³⁾ Dem steht allerdings eine Angabe von O. RUFF und H. GEORGES, Ber. 44 (1911), 502 entgegen, die mikroskopisch die Zugehörigkeit des Lithiumamids zum regulären System festgestellt haben.

wärmen (S) und Dissoziationsenergie (D) des Wasserstoffs bekannt¹⁾. Unbekannt sind dagegen die Gitterenergien (U) der Amide; diese können aber in erster Näherung denen der Chloride gleich gesetzt werden, da NH_2^- - und Cl^- -Ionen praktisch gleich groß sind (vgl. S. 128). Nicht berücksichtigt wird bei dieser Gleichsetzung der permanente Dipol der NH_2^- -Gruppe sowie die Verschiedenheit der Polarisationsverhältnisse in Amiden und Chloriden. Der dadurch bedingte Fehler ist schwer abzuschätzen, sicher ist er bei den Amiden der schweren Alkalimetalle am kleinsten, am größten bei den kleinen und hoch geladenen Ionen der 2. Nebengruppe.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der aus den verschiedenen Amiden berechneten Protonenaffinitäten der NH_2^- -Gruppe:

Li	Na	K	Rb	Cs
369	373	380	380	380
Ca	Sr	Ba	Zn	Cd
355	363	365	337	340

Der Wert von 380 kcal ist wahrscheinlich durch Dipol- und Polarisationsinflüsse nicht wesentlich entstellt. Andererseits ist deutlich zu erkennen, wie Verkleinerung des Kations und Erhöhung der Ladung des Kations, d. h. Vergrößerung der Polarisationsinflüsse, zu Abweichungen von diesem Wert führen. Diese Abweichungen sind offenbar dadurch verursacht, daß die als Maßstab für die Gitterenergie der Amide benutzte Gitterenergie der Chloride in diesen Fällen kleiner ist als die wahre Gitterenergie der Amide.

2. Es schien erwünscht, die Protonenaffinität der NH_2^- -Gruppe mit den Protonenaffinitäten verwandter Gruppen zu vergleichen. Zunächst sind die Ergebnisse der Berechnung für das OH^- -Ion in folgender Tabelle zusammengestellt:

Li	Na	K	Rb	Cs
374	380	381	381	381
Ca	Sr	Ba		
372	378	380		

Der Berechnung wurde ein Kreisprozeß zugrunde gelegt, der ganz ähnlich wie der oben für Kaliumamid angegebene aufgestellt ist.

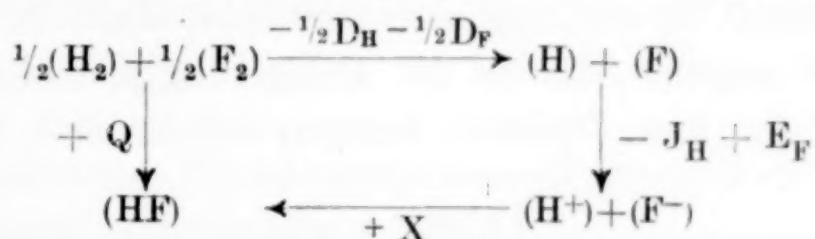
¹⁾ Diese Werte haben wir den Tabellen auf S. 257, 275 und 277 in E. RABINOWITSCH und E. THILO, „Periodisches System der Elemente“, entnommen, die erforderlichen Gitterenergien der Tabelle auf S. 66 in VAN ARKEL und DE BOER, „Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung“, deutsch von L. und W. KLEMM.

Auch hier bietet die Abschätzung der Gitterenergie Schwierigkeiten. Die auf S. 128 mitgeteilte Volumbeziehung hat uns veranlaßt, der Berechnung die Gitterenergien der Fluoride, vermindert um den dritten Teil der Differenz zwischen Fluorid und Chlorid, zugrunde zu legen¹⁾.

Die Protonenaffinität des OH^- -Ions ist demnach praktisch ebenso groß wie die des NH_2^- -Ions. Ferner fällt auf, daß die Erniedrigung der Protonenaffinität bei Verbindungen mit stärker polarisierenden Kationen hier sehr viel geringer als bei den Amiden ist. Die Erklärung für dieses Verhalten ist zweifellos in der geringeren Polarisierbarkeit der OH^- -Ionen gegenüber den NH_2^- -Ionen zu suchen.

Die sonst noch in der Tabelle 4 verzeichneten Protonenaffinitäten lassen sich mit sehr unterschiedlicher Sicherheit angeben.

a) Kennt man die Elektronenaffinität einigermaßen sicher, wie das z. B. bei den Halogenen der Fall ist, so liefern Kreisprozesse der nachstehenden Art die Protonenaffinitäten recht zuverlässig:



b) Für O^{2-} und N^{3-} sind die Elektronenaffinitäten nur unsicher unter Verwendung der theoretischen elektrostatischen Gitterenergien von Oxyden bzw. Nitriden zu ermitteln²⁾. VAN ARKEL und DE BOER (l. c. S. 110) schätzen auf diese Weise die Wärmetönung für die Reaktion $\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ auf 1010 kcal und für $\text{N}^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{NH}_3$ auf 1840 kcal (S. 112). Aus dem ersteren Wert läßt sich unter Benutzung der Protonenaffinität von OH^- der Wert für die Reaktion $\text{O}^{2-} + \text{H}^+ = \text{OH}^-$ zu 630 kcal ermitteln.

Beim Ammoniak fehlt noch die Wärmetönung der Reaktion $\text{NH}_2^- + \text{H}^+ = \text{NH}_3$. Diese kann man mit einem für Bariumimid aufgestellten Kreisprozeß von der Art, wie er oben für Kaliumamid angegeben ist, abschätzen. Die Bildungswärme des Bariumimids ist 53 kcal³⁾. Die Gitterenergie konnte, allerdings unter Vernachlässigung der Wirkung der Dipole der NH_2^- -Gruppe, zu etwa 700 kcal berechnet werden, da die Kristallstruktur des Bariumimids bekannt ist⁴⁾. Für die An-

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Die kürzlich von J. GOUBEAU [Z. phys. Chem. B **34** (1936), 432] durchgeführte Berechnung der Gitterenergie der Alkali-hydroxyde haben wir nicht berücksichtigt, da gegen diese Berechnung Bedenken zu bestehen scheinen, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Eine neuere Berechnung der Elektronenaffinität des O^{2-} -Ions von J. H. DE BOER u. E. J. W. VERWEY [Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936), 433] ergab keine wesentlichen Unterschiede gegenüber älteren Werten.

³⁾ A. GUNTZ u. F. BENOIT, Ann. chim. phys. (9) **20** (1923), 5.

⁴⁾ H. HARTMANN, H. J. FRÖHLICH u. F. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 181.

lagerung von zwei Protonen an NH_2^- erhält man auf diese Weise etwa 1000 kcal. Da dieser Wert aus dem Gitter mit zweiwertigen Kationen abgeleitet ist, dürfte er nach den Erfahrungen beim NH_2^- -Ion um etwa 20 kcal zu klein sein. Nehmen wir demnach als wahren Wert für die Reaktion $\text{NH}_2^- + 2\text{H}^+ = \text{NH}_3$ 1020 kcal an, so erhalten wir durch Abzug dieses Wertes von 1840 ($\text{N}^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{NH}_3$) für die Reaktion $\text{N}^{3-} + \text{H}^+ = \text{NH}_2^-$ 820 kcal. Andererseits erhalten wir durch Abzug von 380 kcal (für die Reaktion $\text{NH}_2^- + \text{H}^+ = \text{NH}_3$) den Wert für die Anlagerung eines Protons an die NH_2^- -Gruppe zu etwa 640 kcal.

c) Für die Protonenaffinitäten von neutralen Molekülen liegen in der Literatur bereits von mehreren Autoren Berechnungen aus Molekülmodellen und Kreisprozessen vor. Es sei auf H. G. GRIMM und H. WOLF: „Atombau und Chemie“ im Handbuch der Physik XXIV/2, 2. Aufl. S. 978 verwiesen. Die Mittelwerte sind ebenfalls in die Tabelle 4 aufgenommen.

Die nach den verschiedenen Berechnungen gefundenen Protonenaffinitäten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt; sie dürften auf etwa 10% sicher sein. Im allgemeinen mag der prozentuale Fehler bei den nieder geladenen Ionen etwas kleiner, bei den höher geladenen etwas größer sein. Es sei nochmals erwähnt, daß die Werte die Energien in kcal angeben, die bei der Anlagerung von einem Proton an das jeweilige Ion bzw. Molekül, bezogen auf ein Mol, frei werden.

Tabelle 4
Protonenaffinitäten

NH_3 200	NH_2^- 380	NH^{2-} ~ 650	N^{3-} ~ 820	F^- 366	Cl^- 327	Br^- 322	J^- 315
H_2O 170	OH^- 380	O^{2-} ~ 640		H_2O 170	H_2S 310	NH_3 200	HCl 180
HF —	F^- 370						

Es fallen einige Regelmäßigkeiten auf, von denen zunächst zwei erwähnt seien, die elektrostatisch unter Annahme starrer Ionenkugeln, ohne Berücksichtigung von Polarisationsinflüssen, gedeutet werden können:

1. Die Anlagerung von Protonen an höherwertige Ionen erfolgt mit größerer Energie als an niederwertige; als Beispiel sei auf die Reihe: N^{3-} , NH^{2-} , NH_2^- hingewiesen (vgl. Tabelle 4).

2. In homologen Ionenreihen (z. B. F^- , Cl^- , Br^- und J^-) erfolgt die Anlagerung an das kleinste Ion mit der größten Energie.

Bei den unter 3 und 4 angeführten Regelmäßigkeiten ist auch die Berücksichtigung von Polarisations-eigenschaften erforderlich:

3. Ionen gleicher Ladung und gleicher Gesamtelektronenzahl (NH_2^- , OH^- , F^- ; NH^{2-} , O^{2-}) haben annähernd gleiche Protonenaffinitäten. Hier sollte unter Annahme starrer Ionen bei den größeren Ionen (z. B. NH_2^-) die Protonenaffinität kleiner sein als bei den kleineren (z. B. F^-). Dem wirkt aber entgegen, daß bei den größeren Ionen mehr Polarisationsenergie gewonnen wird. Beide Einflüsse gleichen sich offenbar aus.

4. Bei der Anlagerung von Protonen an nicht geladene Moleküle (NH_3 , H_2O , HCl , H_2S) treten die individuellen Eigenschaften der Moleküle stark in Erscheinung. Unter Annahme starrer Ionen wäre in diesen Fällen überhaupt keine Anlagerung des Protons zu erwarten; daß sie dennoch stattfindet, ist auf die sehr stark polarisierende Wirkung des Protons bzw., was letzten Endes dasselbe bedeutet, auf die Ausbildung von Atombindungen zurückzuführen. Hier fällt u. a. auf, daß die Protonenaffinität des schwach polarisierbaren H_2O wesentlich kleiner ist als die des größeren und stärker polarisierbaren H_2S .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeitsreihe.

Zusammenfassung

1. Es werden unter Verwendung der Bildungswärmen der Amide der ersten und zweiten Gruppe des Periodischen Systems die energetischen Verhältnisse und die präparativen Methoden besprochen.

2. An Hand der Schmelzpunkte, Molekularvolumina und elektrischen Leitfähigkeiten werden einige, den Aufbau der Amide betreffende Fragen besprochen.

3. Es werden die Protonenaffinitäten des NH_2^- -Ions und einiger verwandter Ionen abgeschätzt und miteinander verglichen.

Danzig-Langfuhr, Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1936.

Magnetische Untersuchungen. XXV.¹⁾**Notiz über die Molekulargröße der unterschwefligen Säure**

Von LI KLEMM

Nachdem von A. BERNTHSEN²⁾ sichergestellt worden war, daß die Salze der unterschwefligen Säure frei von Wasserstoff sind und einwertiges Metall, Schwefel und Sauerstoff im Atomverhältnis 1:1:2 besitzen, ist mehrfach die Frage erörtert worden, ob dem Hyposulfition die einfache Formel $[\text{SO}_2]^{1-}$ oder die verdoppelte $[\text{SO}_4]^{2-}$ zukommt. Zugunsten der einfachen Formel wurde angeführt, daß man bisher keine sauren Salze der unterschwefligen Säure hat herstellen können. Dieses Argument ist aber wenig beweiskräftig; J. MEYER³⁾ wies vielmehr mit Recht darauf hin, daß auch von anderen Säuren des Schwefels, deren zweibasische Natur nicht in Zweifel gestellt werden kann, saure Salze nicht bekannt sind. Für die Doppelform sprechen vor allem Messungen der Gefrierpunkts-erniedrigung und der elektrischen Leitfähigkeit in wäßriger Lösung. Aus einer Zusammenstellung von osmotischen Koeffizienten, die von J. MEYER³⁾ und K. JELLINEK⁴⁾ gemessen sind, zieht JELLINEK den Schluß, daß diese Daten nur mit der Doppelformel in Einklang zu bringen sind. Trotzdem scheinen noch nicht alle Autoren von der Richtigkeit der verdoppelten Formel überzeugt zu sein. So schreibt z. B. F. EPHRAIM in seinem Lehrbuche⁵⁾ u. a.: „Die verdoppelte Formel der Hydrosulfite⁶⁾ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ an Stelle der einfachen NaSO_2 ist experimentell nicht erwiesen.“

In Anbetracht dieser Bemerkung schien es nicht überflüssig, noch nach einer weiteren unabhängigen Methode zur Entscheidung dieser Frage zu suchen. Dies ist auf magnetischem Wege leicht

¹⁾ XXIII. Vgl. W. KLEMM u. G. FRISCHMUTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1936), 220.

²⁾ A. BERNTHSEN, Ber. **33** (1900), 126.

³⁾ J. MEYER, Z. anorg. Chem. **34** (1903), 43.

⁴⁾ K. JELLINEK, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 93.

⁵⁾ 5. Aufl. 1934, S. 471.

⁶⁾ F. EPHRAIM hat merkwürdigerweise diese sonst allgemein verlassene ältere Bezeichnung beibehalten.

möglich. Da das $[\text{SO}_2]^-$ -Ion eine ungerade Elektronenanzahl besitzen würde, müßte es paramagnetisch sein und bei Zimmertemperatur eine Molsuszeptibilität von $+1270 \cdot 10^{-6}$ besitzen, was einer Grammsuszeptibilität des Natriumsalzes von $+15 \cdot 10^{-6}$ entsprechen würde. Die verdoppelte Formel $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ dagegen läßt Diamagnetismus erwarten, da die Gesamtelektronenzahl gerade ist. Messungen, die ich an einem mir vom Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen freundlicherweise zur Verfügung gestellten Präparate mit einem Gehalt von 95% Natriumhyposulfit durchführte, ergaben, daß die Verbindung diamagnetisch ist. Damit ist ein weiterer Beweis für die verdoppelte Formel erbracht. Diese kann heute als völlig sichergestellt betrachtet werden.

Einen genauen Wert für die diamagnetische Suszeptibilität des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ kann ich aus meinen Messungen allerdings nicht ableiten, da das Präparat geringe ferromagnetische Verunreinigungen enthielt. Durch Extrapolation der bei 2070 und 3700 Gauss gemessenen Werte $+0,1$ bzw. $-0,02 \cdot 10^{-6}$ kommt man zu einem χ_θ -Wert von $-0,2 \cdot 10^{-6}$ für die Feldstärke Unendlich. Dieser Wert ist jedoch nur als unterer Grenzwert für den Diamagnetismus anzusehen. Auf eine genauere Bestimmung der Suszeptibilität an einem weiter gereinigten Präparat habe ich verzichtet; denn für die Entscheidung der grundsätzlichen Frage reicht das an dem ungereinigten Präparat erhaltene Ergebnis vollständig aus.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1936.

Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden

Von W. KLEMM und H. BOMMER¹⁾

Mit 10 Figuren im Text

Von den Metallen der seltenen Erden sind bisher nur die bereits in der klassischen Untersuchung von MUTHMANN und WEISS²⁾ dargestellten ersten Glieder Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym gut bekannt. Außerdem ist in neuerer Zeit das Gadolinium dargestellt und magnetisch untersucht worden³⁾. Weniger zuverlässig erscheinen die bisherigen Angaben über metallisches Samarium, das von MUTHMANN und WEISS nur in unreiner Form erhalten wurde. Von den Yttererden ist außer Gd noch das Erbium dargestellt worden; jedoch sind die für dieses Element angegebenen physikalischen Daten sehr eigenartig: die von J. C. McLENNAN und R. J. MONKMAN⁴⁾ bestimmte Gitterkonstante ist ungewöhnlich groß, die von M. OWEN⁵⁾ an einem allerdings sehr unreinen Präparat gemessene magnetische Suszeptibilität ist außerordentlich klein.

Es war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, möglichst die Metalle aller seltenen Erden herzustellen. Hierfür mußte eine Methode angewendet werden, die es gestattet, auch mit sehr geringen Substanzmengen die Metalle in einer Form zu erhalten, die die Ermittlung besonders wichtiger Eigenschaften ermöglicht. Gewählt wurde das alte WÖHLER'sche Verfahren, die wasserfreien Chloride mit Alkalimetall zu reduzieren. (Über die im einzelnen angewandte Methodik vgl. Teil A.) Man erhielt zwar dabei das Metall nicht in kompakter Form, sondern nur ein pulverförmiges Gemisch des Erdmetalls mit dem betreffenden Alkalichlorid. An einem solchen Gemisch lassen sich aber bereits die Kristallstruktur des Metalls und damit seine Dichte sowie die magnetischen Eigenschaften untersuchen. Das beigemengte Alkalichlorid dient bei den Pulveraufnahmen gleichzeitig

¹⁾ Dissertation Danzig 1937.

²⁾ W. MUTHMANN u. L. WEISS, Lieb. Ann. **320** (1901), 231.

³⁾ F. TROMBE, Bull. Soc. chim. France [5] **2** (1935), 660; G. URBAIN, P. WEISS u. F. TROMBE, Compt. rend. **200** (1935), 2132.

⁴⁾ J. C. McLENNAN u. R. J. MONKMAN, Trans. Roy. Soc. Canada (3) Sect. III, **23** (1929), 255.

⁵⁾ M. OWEN, Ann. Phys. **37** (1912), 657.

als Eichsubstanz, bei der magnetischen Messung als ein bei dem zu erwartenden hohen Magnetismus der seltenen Erdmetalle erwünschtes Verdünnungsmittel.

Versuche ähnlicher Art sind bereits von E. ZINTL und S. NEUMAYER¹⁾ durchgeführt worden. ZINTL reduzierte CeCl_3 mit Na- und K-Dampf. Aus den erhaltenen Röntgendiagrammen und Versuchen über das Verhalten von Cer-Mischmetall gegenüber Kalium-Dampf kam ZINTL jedoch zu dem Schluß, daß die Erdmetalle Alkalimetall aufnehmen, zum Teil unter Gitteraufweitung. Wir führten unsere Versuche mit flüssigem Alkalimetall durch und benutzten neben Kalium- auch Caesium- und Rubidiummetall als Reduktionsmittel, da wir glaubten, daß diese sehr weiträumigen Metalle sich nicht so leicht im Erdmetall auflösen würden. Die Versuche an den bereits in metallischer Form bekannten seltenen Erden, über die Einzelheiten in den späteren Abschnitten mitgeteilt werden, ergaben folgendes:

1. Die Analysen der erhaltenen Gemische entsprachen, wie Tabelle 1 für einige herausgegriffene Beispiele zeigt, recht gut den Werten für Produkte der allgemeinen Zusammensetzung: Erdmetall + 3 Alkalichlorid.

Tabelle 1

Präparat	Berechnet			Gefunden			
	selt. Erde	Chlor	Kalium	selt. Erde	Chlor	Kalium	Summe
La + 3KCl	38,30	29,35	32,35	38,1	29,4	32,4	99,9
Pr + 3KCl	38,65	29,18	32,17	38,9	29,3	31,9	100,1
Nd + 3KCl	39,21	28,91	31,88	39,3	28,5	31,8	99,6

2. Beim La, Ce, Pr und Nd erhielt man unabhängig von der Art des verwendeten Alkalimetalls (K, Rb, Cs) neben den Linien der Alkalichloride stets die gleichen Röntgeninterferenzen.

3. Die aus diesen Diagrammen ermittelten Strukturen und Gitterabstände (vgl. B 2) entsprachen, wie die Tabelle 5 S. 149 zeigt, genau den von anderer Seite an kompaktem Material gefundenen Werten.

4. Als wir verschiedene Alkalimetalle im geschmolzenen Zustande auf kompaktes Lanthan einwirken ließen, zeigten die Reaktionsprodukte keinerlei Verschiebung der Röntgeninterferenzen gegenüber dem Ausgangsmaterial.

5. Schließlich stellten wir bei der magnetischen Untersuchung (näheres vgl. S. 161 ff.) fest, daß die Suszeptibilitäten unserer La-, Ce-, Pr-, Nd- und Gd-Präparate recht gut den besten Literaturwerten entsprachen.

¹⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYER, Z. Elektrochem. 39 (1933), 85.

Nach diesen Versuchen schienen uns die Grundlagen genügend gesichert, um auf die gleiche Art die Gitterkonstanten und das magnetische Verhalten der bisher noch nicht dargestellten Erdmetalle zu untersuchen. Der vorliegende Bericht bringt unter B 3 Daten über die Gitterstrukturen von Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb und Cp. Für das ebenfalls untersuchte Sm können wir dagegen bisher sichere Angaben über die Struktur noch nicht machen (vgl. dazu S. 157).

In C schließlich werden die erhaltenen Ergebnisse über den Verlauf der Atomradien, Atomvolumina, Gitterstrukturen usw. besprochen. Dieser Verlauf der Atomvolumina zeigt eine Reihe von Besonderheiten, zu deren Aufklärung magnetische Untersuchungen der Präparate erwünscht erschienen. Hierüber wird in D berichtet.

A. Ausgangsmaterial; Darstellung der Präparate; Analysen

1. Ausgangsmaterial. Die Cer-Erden (La, Ce, Pr, Nd) waren Präparate der Auergesellschaft, die bereits bei früheren Untersuchungen benutzt worden waren und sich als genügend rein erwiesen hatten. Genauere Angaben über den Reinheitsgrad können wir hier nicht machen. Bei magnetischen Messungen an den Oxyden erhielten wir Werte, die mit den besten Literaturdaten übereinstimmten. Die benutzten Präparate von Samarium, Dysprosium und Erbium stammten von dem verstorbenen Freiherrn AUER VON WELSBACH. Genauere Angaben über die Reinheit können wir nur über das Samarium machen. Für dieses hatte eine vor einigen Jahren von Herrn Dr. BEUTHE, Charlottenburg, durchgeführte röntgenspektroskopische Analyse einen Gehalt von 0,8% Eu und 0,3% Gd ergeben. Das Gadoliniumoxyd stammte von Herrn Prof. Dr. JANTSCH in Graz, der uns mitteilte, daß die Reinheit mindestens 99,5% beträgt; der Rest besteht aus Samarium und den ersten Gliedern der Yttererdenreihe. Europiumoxyd stellte Herr cand. chem. DÖLL über das EuSO_4 her, wobei man die Erfahrungen von A. BRUKL¹⁾ und W. KAPFENBERGER²⁾ benutzte. Nach einer von Frl. E. MEHNERT und Herrn BRAUER im Institut von Herrn Prof. Dr. TOMASCHEK in Dresden durchgeführten röntgenspektroskopischen Untersuchung waren auch bei sehr langer Belichtungszeit Linien von Fremdbestandteilen nicht zu erkennen. Außerdem stellte uns Herr TOMASCHEK freundlicherweise 200 mg reines Eu_2O_3 zur Verfügung. Röntgenspektroskopisch reines Ytter-

¹⁾ A. BRUKL, Z. Angew. Chemie 49 (1936), 32.

²⁾ W. KAPFENBERGER, Z. analyt. Chem. 105 (1936), 199.

biumoxyd verdanken wir Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. FEIT, Berlin.

Reine Präparate von Tb, Tm und Cp haben wir bisher nicht untersuchen können. Das von uns benutzte Cassiopeium, das wir Herrn Prof. Dr. PRANDTL, München, verdanken, war nach Angabe von Herrn PRANDTL zwar frei von Yb, aber noch Tm-haltig. Nach unseren magnetischen Messungen enthielt es ungefähr 4% Tm. Thuliumoxyd, das noch 4,7% Yb_2O_3 und 5,7% Cp_2O_3 enthielt, überließ uns ebenfalls Herr FEIT. Seiner Liebenswürdigkeit verdanken wir auch ein Terbiumoxyd-Präparat, bei dem der Gehalt an Terbium ungefähr 85% der insgesamt vorhandenen Erden betrug.

Kalium und Natrium reinigten wir durch wiederholtes Destillieren im Hochvakuum. Rubidium und Caesium wurden nach der von W. BILTZ, F. WEIBKE und H. EGGERS¹⁾ gegebenen Vorschrift durch Erhitzen der Chloride mit Calciumspänen in einem gut evakuierten Gerät aus Jenaer Glas gewonnen und in kleine Vorratsröhrchen destilliert, die abgeschmolzen wurden.

2. Darstellung der Präparate. Die von uns durchgeführte präparative Darstellung der Erdmetalle unterschied sich, wie bereits bemerkt, von dem Vorgehen von E. ZINTL und S. NEUMAYER dadurch, daß wir nicht Alkalimetалldampf auf die Chloride einwirken ließen, sondern das flüssige Alkalimetall. Wir stellten nämlich fest, daß die Reaktion mit Alkalimetалldampf in der Regel nicht zu vollständiger Reduktion des Erdchlorids führt. Außerdem erhält man bei dieser Methode oft stark zusammengebackene Produkte, die erst zerkleinert werden müssen, wodurch die Schärfe der Röntgeninterferenzen leidet. Im Gegensatz dazu kommt man bei der Reduktion mit flüssigem Alkalimetall, die oft schon unter 200° C beginnt, zu einem lockeren Pulver, das auch beim späteren Erhitzen auf 350—400° C nicht mehr zusammenbackt, so daß ein nachträgliches Pulverisieren nicht mehr nötig ist.

Im einzelnen gingen wir folgendermaßen vor: Wir arbeiteten mit wasserfreiem Erdchlorid, das nach O. HÖNIGSCHMID und H. HOLCH²⁾ hergestellt wurde, wobei aber nicht ganz bis zum Schmelzen erhitzte. Dabei überzeugte man sich in jedem Falle, daß sich das Chlorid ohne jede Trübung im Wasser löste, also oxydfrei war. Das Chlorid wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit an die

¹⁾ W. BILTZ, F. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 119.

²⁾ O. HÖNIGSCHMID u. H. HOLCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 294 und 177 (1928), 94.

Stelle *A* eines mit Argon gefüllten Geräts aus Supremaxglas, wie es in Fig. 1 dargestellt ist, gebracht. Dann führte man in das Rohr *B* ein mit frisch destilliertem Alkalimetall gefülltes Glasröhrchen ein, von dem ganz kurz vorher eine Spitze abgebrochen war. Darauf wurde rasch bei *C* abgeschmolzen und durch *D* hoch evakuiert. Durch leichtes Erwärmen der Metallprobe bei *B* wurde diese zum Schmelzen gebracht, so daß sie durch die enge Kapillare *E* nach *A* floß. Eventuell vorhandene geringe Oxydmengen wurden dabei von der Kapillare

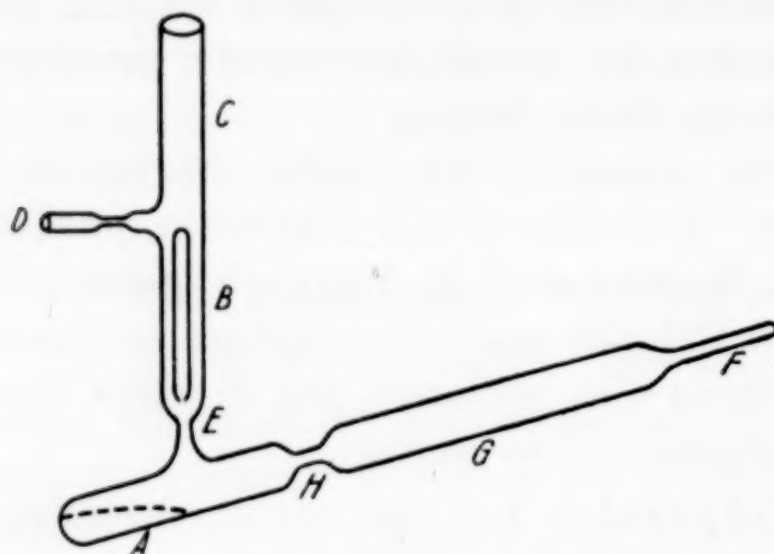


Fig. 1. Apparatur zur Darstellung der Erdmetalle

zurückgehalten. Dann wurde bei *E* abgeschmolzen und das Rohr *AF* auf die Länge *AG* im elektrischen Ofen erhitzt. Dieses Erhitzen wurde in der Regel zunächst bei niedriger Temperatur (200—300° C) durchgeführt. Dabei fand die Reduktion statt und das überschüssige Alkalimetall destillierte langsam an die rechts von *G* gelegenen Stellen des Rohres. Dann erhitzte man noch einige Stunden auf etwa 350° C¹⁾. Nach dem Erkalten wurde *F* durch einen trockenen Gummischlauch mit der Vakuum-Argon-Apparatur verbunden und die Spitze *F* unter Argon abgebrochen. Das Alkalimetall bei *G* diente dabei gleichzeitig dazu, um Spuren von Wasserdampf, die aus dem Gummischlauch in das Gas kommen konnten, unschädlich zu machen. Jetzt konnte man bei *H* ohne Gefahr für das Präparat absprengen und das bei *A* befindliche Gemisch von Alkalichlorid und Erdmetall in eine mit Argon gefüllte Umfüllapparatur²⁾ schütten. In dieser konnte das Präparat, wenn erforderlich, mit einem Glasstab gepulvert werden. Das Pulver wurde dann auf die Röhrchen für die magnetische Messung, die Markröhrchen für die Röntgenuntersuchung und Kölbchen für Analysenproben verteilt.

Schwierigkeiten zeigten sich, als man auf diese Weise Samarium-, Europium- und Ytterbiumchlorid reduzieren wollte. In diesem Falle fand nur eine unvollständige Reduktion statt. Es hängt dies

¹⁾ Über das etwas abweichende Vorgehen bei Sm, Eu und Yb vgl. S. 143.

²⁾ Diese Umfüllapparatur ist in ihren wesentlichen Zügen von E. ZINTL und A. HARDER, Z. phys. Chem. A 154 (1931), 92, beschrieben.

offenbar damit zusammen, daß diese Elemente Dichloride bilden. Es wurden daher am SmCl_3 systematische Versuche angestellt, bei denen man sowohl das Alkalimetall wie auch die Temperaturbedingungen variierte. Von den Alkalimetallen bewährte sich Natrium am wenigsten. Die Reduktion führte hier zu dunkelrotem SmCl_2 . Bessere Ergebnisse erhielt man mit den schwereren Alkalimetallen, insbesondere mit Kalium. Bezüglich der Temperatur stellte sich heraus, daß jede unnötige Temperatursteigerung zu vermeiden ist. Es findet nämlich, wie bereits ZINTL und NEUMAYER festgestellt haben, bei höheren Temperaturen bei allen Elementen eine Rückbildung von Erdchlorid und Alkalimetall statt. Während aber diese rückläufige Reaktion bei der Mehrzahl der Erden unterhalb $400\text{--}500^\circ\text{C}$ nicht nennenswert in Erscheinung tritt, wird sie bei den Dichloride bildenden Metallen schon bei 300° merklich. Man durfte daher in diesen Fällen nur bis maximal 250°C erhitzen; dabei dauerte das Abdestillieren des überschüssigen Kaliums ungefähr 20 Stunden. Nach diesen Erfahrungen war es ohne Schwierigkeiten möglich, bei der Reduktion von SmCl_3 , EuCl_3 und YbCl_3 analytisch einwandfreie Präparate zu erhalten. Die Röntgendiagramme werden auch in diesen Fällen scharf. Beim Samarium ließen allerdings die Diagramme bisher keine Auswertung zu.

3. Analysen. Bei den ersten Analysen wurden alle drei Bestandteile (Chlor, Erdmetall und Alkalimetall) bestimmt. Vgl. Tabelle 1 S. 139. Bei späteren Proben begnügte man sich damit, Bestimmungen des Chlorid- und Erdgehalts durchzuführen, bei den letzten Versuchen wurde schließlich nur noch Chlor bestimmt. Eine Auswahl aus den Analysenergebnissen gibt Tabelle 2.

Tabelle 2

Präparat	Seltene Erde		Chlor	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
La + 3KCl. . .	38,30	38,1	29,35	29,4
Ce + 3KCl. . .	38,52	—	29,24	29,1
Pr + 3KCl. . .	38,65	38,9	29,18	29,3
Nd + 3KCl. . .	39,21	39,5	28,91	28,8
Sm + 3KCl. . .	40,21	40,5	28,43	28,3
Eu + 3KCl. . .	40,46	—	28,32	28,2
Gd + 3KCl. . .	41,29	41,4	27,92	27,9
Tb + 3KCl. . .	41,58	—	27,78	27,4
Dy + 3KCl. . .	42,07	42,2	27,55	27,4
Er + 3KCl. . .	42,84	—	27,18	27,3
Tm + 3KCl. . .	43,17	43,6	27,00	26,9
Yb + 3CsCl. . .	25,58	—	15,68	15,8
Cp + 3KCl. . .	43,89	—	26,68	26,7

B. Röntgenographischer Teil

1. Allgemeines. Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die Substanzproben unter Argon in Markröhrchen von 0,5—0,6 mm Dicke eingefüllt und diese abgeschmolzen. Belichtet wurde in der Regel mit Kupferstrahlung [Nickelfilter, Spannung 35 kV, 10 mA, $\text{Cu}K\alpha = 1,539 \text{ \AA}^1$]. Die Belichtungsdauer betrug durchschnittlich 3 Stunden; der Kameradurchmesser war 57,3 mm.

Die Diagramme enthielten neben den Linien des Erdmetalls noch die des Alkalichlorids. Obwohl in Molen gerechnet die Menge der Alkalichloride die dreifache war wie die des Erdmetalls, waren die Linien des Erdmetalls sehr deutlich zu erkennen. Ihre Intensität war in der Regel kaum schwächer, manchmal sogar stärker als die der Alkalichlorid-Linien. Die Ausmessung der Diagramme und die Abschätzung der Intensitäten machten daher keinerlei Schwierigkeiten.

Bei der Auswertung der Diagramme dienten die Alkalichlorid-Linien in bekannter Weise gleichzeitig zur Feinkorrektur des Kameraradius. Nach Anbringung der Korrektur für die Stäbchendicke waren die Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Alkalichlorid-Linien klein; sie betrugen kaum mehr als ± 5 Minuten. Dabei benutzte man für KCl, RbCl und CsCl folgende Gitterkonstanten: $a_{\text{KCl}} = 6,277 \text{ \AA}^2$, $a_{\text{RbCl}} = 6,535 \text{ \AA}^3$, $a_{\text{CsCl}} = 4,113 \text{ \AA}^4$. Aus den korrigierten ϑ -Werten⁵⁾ der nicht dem Alkalichlorid zugehörigen Linien ermittelte man unter Benutzung der HULL'schen Kurven zunächst den Gittertypus, ferner bei hexagonalen Gittern das ungefähre Achsenverhältnis und die Indizes der den einzelnen Linien zugehörigen Ebenen. Dies war durchweg ohne Schwierigkeiten möglich, da nur das kubisch-flächenzentrierte, das [angenähert⁶⁾] hexagonal-dichte sowie das kubisch-raumzentrierte Gitter auftreten. Wir möchten besonders darauf hinweisen, daß unsere Filme sich immer dann frei von Fremddlinien erwiesen, wenn die Präparate

¹⁾ Beim Europium und Ytterbium benutzte man $\text{Co}K\alpha$ -Strahlung.

²⁾ H. OTT, Z. Kristallogr. **63** (1926), 227.

³⁾ S. v. OLSHAUSEN, Z. Kristallogr. **61** (1925), 463.

⁴⁾ E. BROCH, F. OFTEDAL u. A. PABST, Z. phys. Chem. B, **3** (1929), 209.

⁵⁾ Für die endgültige Auswertung wurden die mit Kalium hergestellten Präparate benutzt, da a_{KCl} am besten bestimmt ist.

⁶⁾ Der Ausdruck *angenähert* soll darauf hindeuten, daß das Achsenverhältnis c/a nicht genau dem theoretischen Wert $1,63_3$ entspricht.

einwandfrei waren¹⁾. Unstimmigkeiten in der Analyse, d. h. unvollkommene Umsetzung, drückten sich in den Röntgendiagrammen stets durch flauere Filme und das Auftreten von Fremdlinien aus.

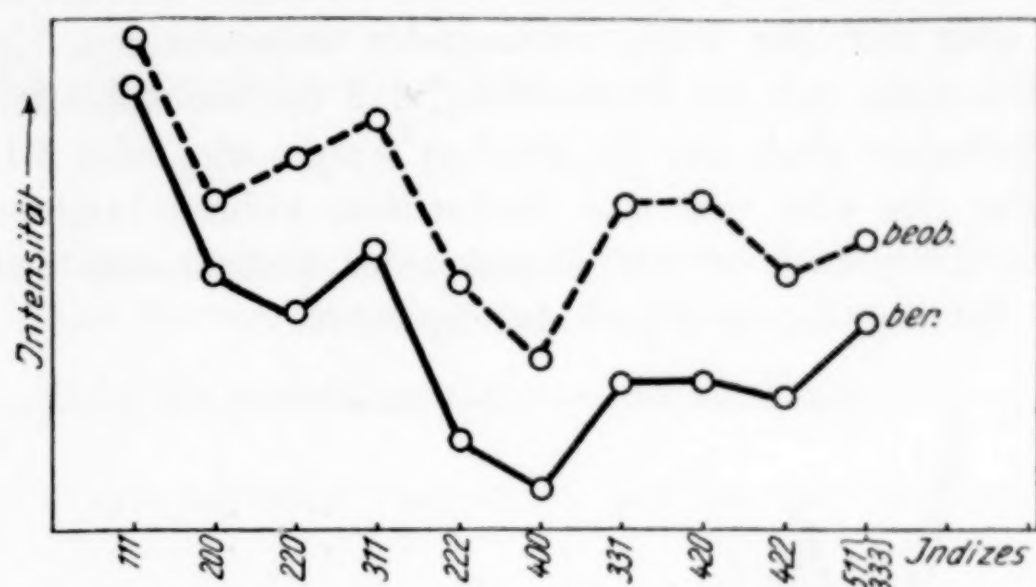


Fig. 2. Beob. und ber. Intensitäten für β -La (kub. flz.)

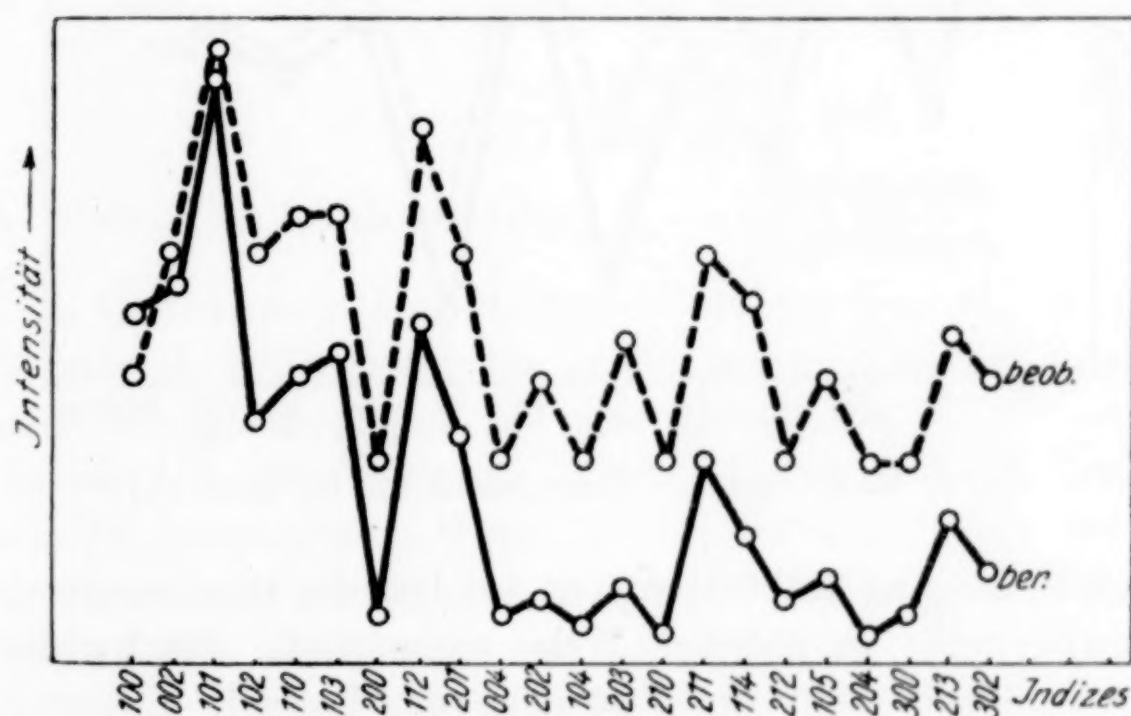


Fig. 3. Beob. und ber. Intensitäten für α -Nd (hex. d.)

Intensitätsberechnungen wurden für β -La (kubisch-flächenzentriert) und α -Nd (hexagonal-dicht) durchgeführt. Wie Fig. 2 und 3 zeigen, stimmen die nach der Gleichung:

$$I \sim F \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot S^2$$

¹⁾ Nur beim β -Cer und β -Praseodym waren die beiden sehr starken Linien (101) und (103) der α -Form als sehr schwache Linien zu erkennen. Wir vermuten, daß auch die von anderen Autoren beobachteten Fremdlinien zum Teil darauf zurückzuführen sind, daß man die α - oder β -Form nicht ganz rein in der Hand hatte.

berechneten Intensitätsverhältnisse mit den beobachteten sehr gut überein¹⁾. Für die anderen Gitter dieser Typen war eine Berechnung nicht erforderlich; denn für die Berechnung der relativen Intensitäten erscheinen als Veränderliche in diesen Fällen nur die ϑ -Werte, die sich aber nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Man begnügte sich daher mit der Feststellung, daß die beobachteten Intensitätsverhältnisse praktisch die gleichen waren wie beim β -La bzw. α -Nd. Für das eine von uns beobachtete kubisch-raumzentrierte Gitter des Europiums ist der Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten in Fig. 4 durchgeführt.

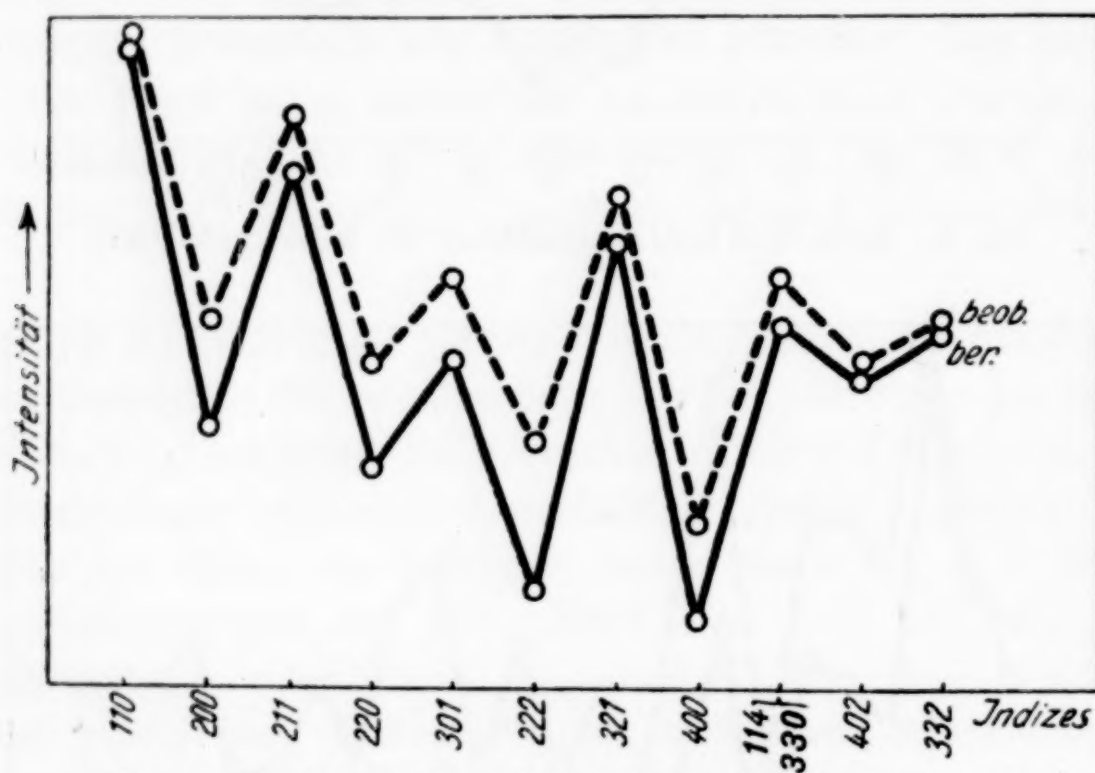


Fig. 4. Beob. und ber. Intensitäten für Eu (kub. rz.)

Nach Festlegung des Gittertypus erfolgte die Bestimmung der Elementarzelle in üblicher Weise rechnerisch. Bei kubischen Gittern ermittelte man zunächst nach der Formel:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

die Gitterkonstante a . Aus dieser ergab sich dann beim kubisch-flächenzentrierten Gitter der Radius in Zwölferkoordination zu: $r^{[12]} = a/4 \cdot \sqrt{2} \text{ \AA}$. Das Atomvolumen beträgt:

$$AV = \frac{a^3 \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \text{ cm}^3.$$

¹⁾ Die experimentelle Intensität der Linien, die beim α -Nd mit KCl-Linien koinzidieren, wurde durch einen Vergleich mit andern Metallen erhalten, bei denen diese Koinzidenz nicht vorhanden ist.

Beim kubisch-raumzentrierten Europium wird entsprechend der Radius in Achterkoordination $r^{[8]} = a/4 \cdot \sqrt{3} = 0,97 \cdot r^{[12]}$ und das Atomvolumen

$$AV = \frac{a^3 \cdot 10^{-24}}{2 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \text{ cm}^3.$$

Bei den hexagonalen Gittern gilt:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \cdot l^2.$$

Hier wurden, nachdem das ungefähre Achsenverhältnis c/a aus den HULL'schen Kurven ermittelt war, das genaue Verhältnis c/a so festgelegt, daß man es solange variierte, bis die Werte von $\frac{\lambda^2}{3a^2} = q$ und $\frac{\lambda^2}{4c^2} = r$ untereinander möglichst geringe Abweichungen zeigten.

Aus a und c folgt für den Atomradius: $r^{[12]} = \frac{a + e}{4}$, wobei $e = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$ ist. Das Atomvolumen errechnet sich zu

$$AV = \frac{a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3} \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \text{ cm}^3.$$

Die Dichte ist in allen Fällen: $D_R = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Atomvolumen}}.$

2. Erprobung der Meßmethode an La, Ce, Pr und Nd. Zur näheren Erläuterung des in B 1 beschriebenen Vorgehens sind unsere Versuchsergebnisse für einen (Nd + 3 KCl)-Film ausführlich in Tabelle 3 (S. 148) mitgeteilt. Tabelle 4 (S. 149) enthält in abgekürzter Form die beobachteten Werte für La, Ce und Pr, die bei unseren Versuchsbedingungen in der β -Form auftraten. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus untereinander sehr gut übereinstimmenden Messungen an folgenden Präparaten dar: Pulver von kompaktem Lanthanmetall, behandelt mit K-, Rb- und Cs-Metall; LaCl_3 reduziert mit K und Cs; CeCl_3 red. mit K; PrCl_3 red. mit K und Cs; NdCl_3 red. mit K.

Ein Vergleich der gefundenen Werte mit den Literaturdaten ist in Tabelle 5 (S. 149) gegeben. Die Genauigkeit unserer Messungen schätzen wir unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen auf $\pm 0,003 \text{ \AA}$. Die Übereinstimmung unserer Messungen mit den besten Literaturwerten bei La, Ce und Nd ist ausgezeichnet. Beim Praseodym war bisher nur die α -Form bekannt. Der von uns aus der Gitterkonstanten für die β -Form ermittelte Atomradius für Pr stimmt recht gut mit dem aus der α -Form abgeleiteten überein.

Tabelle 3

Intensität		h k l		2 d - s	θ			sin² θ = q (h² + h k + k²) + r · l²
beob.	ber.	KCl	Nd		unkorr.	KCl ber.	Nd korr.	
s	2,18	200	100	28,3	14° 09'	14° 11'	14° 29'	0,06255
m-st	2,41		002	28,9	14° 27'		15° 11'	0,06860
stst	9,26		101	30,3	15° 09'		16° 02'	0,07628
				32,0	16° 00'			1-0,05913 + 4-0,01715
s	1,49	220	102	40,5	20° 15'	20° 17'	20° 56'	0,1277
(stst)	1,76		110	41,8	20° 54'			1-0,05910 + 4-0,01715
m-st	1,93	222	103	50,2	25° 06'	25° 08'	27° 29'	Koinzidenz mit KCl (222)
(st)	0,27	400	200	54,9	27° 27'	29° 22'	29° 43'	0,2130
st	2,12		112	58,7	29° 21'		30° 13'	Koinzidenz mit KCl (400)
s-m	1,39		201	59,4	29° 42'		31° 36'	0,2457
ss	0,29	420	004	60,4	30° 12'	33° 15'		0,2533
				63,2	31° 36'			4-0,05905 + 16-0,01716
				66,5	33° 15'			0,2746
ss	0,39		202	70,6	35° 18'		35° 18'	0,3339
	0,31	422	104	73,8	36° 54'	36° 55'		1-0,05910 + 16-0,01717
ss	0,52		203	77,2	38° 36'		38° 38'	0,3898
ss	0,22		210	79,9	39° 57'		39° 59'	4-0,05905 + 9-0,01707
s	1,25		211	82,0	41° 00'		41° 02'	7-0,05898
m	0,78		114	84,3	42° 09'		42° 11'	7-0,05912 + 1-0,01716
(s-m)	0,37	440	212	87,7	43° 51'	43° 54'		3-0,05910 + 16-0,01711
s	0,54		105	88,4	44° 12'		44° 15'	Koinzidenz mit KCl (440)
ss	0,17		204	91,0	45° 30'		45° 33'	0,4870
(st)	0,33	442	300	94,6	47° 18'	47° 21'		1-0,05910 + 25-0,01712
s	0,92	620	213	97,6	48° 48'		48° 53'	0,5096
				101,5	50° 45'	50° 50'		4-0,05905 + 16-0,01709
								Koinzidenz mit KCl (442)
								0,5676
								7-0,05910 + 9-0,01710

Mittel: sin² θ = 0,05910 (h² + h k + k²) + 0,01712 · l²; a = 3,655 ± 0,003 Å, c = 5,880 ± 0,007 Å, c/a = 1,609

r_{Nd}^[12] = 1,819 Å, ΔV = 20,62 cm³, D_R = 6,998.

Tabelle 4

Inten- sität	h k l	Lanthan		Cer		Praseodym	
		$\vartheta_{\text{kor.}}$	a	$\vartheta_{\text{kor.}}$	a	$\vartheta_{\text{kor.}}$	a
st	111	14° 35'	5,294	15° 02'	5,138	15° 00'	5,150
sss	101			hexagonales Ce und Pr			
m	200	16° 54'	5,294	17° 26'	5,137	17° 23'	5,151
m-st	220	24° 16'	5,296	Koinzidenz mit KCl (222)			
sss	103			hexagonales Ce und Pr			
st	311	28° 50'	5,292	29° 46'	5,141	29° 42'	5,151
s	222	30° 15'	5,291	31° 15'	5,138	31° 09'	5,153
ss	400	35° 30'	5,296	Koinzidenz mit KCl (422)			
m	331	39° 20'	5,291	40° 42'	5,143	40° 37'	5,152
m	420	40° 33'	5,293	42° 00'	5,143	41° 55'	5,151
s	422	45° 24'	5,295	47° 09'	5,142	47° 00'	5,154
s-m	511 + 333	49° 02'	5,295	51° 01'	5,143	Koin. mit KCl (620)	
ss	440	55° 18'	5,295				
s-m	531	59° 18'	5,294				
s	600 + 442	60° 40'	5,295				
Mittel: a = 5,294 ± 0,002 Å				5,140 ± 0,002 Å		5,151 ± 0,002 Å	
Atomradius $r^{[12]} = 1,872$ Å				1,817 Å		1,821 Å	
Atomvolumen AV = 22,48 cm ³				20,58 cm ³		20,71 cm ³	
Dichte $D_R = 6,18_0$				6,81 ₀		6,80 ₅	

Tabelle 5

Metall	Gitter- Typus	Literaturwert				Hier gefunden			
		a	c	c/a	Atom- radius	a	c	c/a	Atom- radius
α -La	hex. P.	3,72 ¹⁾	6,06	1,63	1,86				
		3,754 ²⁾	6,063	1,613	1,870				
β -La	kub. flz.	5,296 ³⁾	—	—	1,872	5,294	—	—	1,872
α -Ce	hex. P.	3,65 ⁴⁾	5,96	1,63	1,81				
β -Ce	kub. flz.	5,12 ⁴⁾	—	—	1,81				
		5,143 ²⁾	—	—	1,819				
		5,140 ³⁾	—	—	1,817	5,140	—	—	1,817
α -Pr	hex. P.	3,657 ⁵⁾	5,924	1,620	1,824				
β -Pr	kub. flz.	—	—	—	—	5,151	—	—	1,821
α -Nd	hex. P.	3,657 ²⁾	5,880	1,608	1,819	3,655	5,880	1,609	1,819
α -Er	hex. P.	3,74 ⁶⁾	6,09	1,63	1,86	3,532	5,589	1,582	1,748

¹⁾ I. C. Mc LENNAN u. R. W. Mc KAY, Trans. Roy. Soc. Canada (3) Sect. III, 24 (1930), 33; Chem. Zbl., 1931, II, 2418.

²⁾ L. L. QUILL, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 273.

³⁾ E. ZINTL u. S. NEUMAYER, Z. Elektrochem. 39 (1933), 85.

⁴⁾ A. W. HULL, Physical Review 18 (1921), 88.

⁵⁾ A. ROSSI, Atti Rendic. Reale Accad. Naz. Lincei (6) 15 (1932), 298.

⁶⁾ I. C. Mc LENNAN u. R. I. MONKMANN, Trans. Roy. Soc. Canada (3) Sect. III, 23 (1929), 255.

Tabelle 6

Inten- sität beob.	$h k l$	Gd		Tb		Dy	
		$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$
s	100	14° 24'	1 · 0,06185	14° 24'	1 · 0,06185	14° 44'	1 · 0,06468
m	002	15° 36'	+ 4 · 0,01808	15° 45'	+ 4 · 0,01842	15° 49'	+ 4 · 0,01856
statst	101	16° 14'	1 · 0,06020 + 1 · 0,01795	16° 25'	1 · 0,06143 + 1 · 0,01845	16° 27'	1 · 0,06165 + 1 · 0,01856
m-st	102	21° 17'	1 · 0,06016 + 4 · 0,01790	21° 35'	1 · 0,06140 + 4 · 0,01848	21° 38'	1 · 0,06168 + 4 · 0,01856
st	110	koin. mit KCl (222)		25° 24'	3 · 0,06133	25° 29'	3 · 0,06170
st	103	28° 06'	1 · 0,06020 + 9 · 0,01795	28° 27'	1 · 0,06140 + 9 · 0,01840	28° 35'	1 · 0,06170 + 9 · 0,01856
ss	200	koin. mit KCl (400)				29° 48'	4 · 0,06174
stst	112	30° 09'	3 · 0,06021 + 4 · 0,01791	30° 31'	3 · 0,06143 + 4 · 0,01840	30° 36'	3 · 0,06165 + 4 · 0,01856
m-st	201	30° 33'	4 · 0,06011 + 1 · 0,01790	30° 55'	4 · 0,06139 + 1 · 0,01845	31° 00'	4 · 0,06165 + 1 · 0,01856
	004						
s	202	33° 48'	4 · 0,06009 + 4 · 0,01789	34° 25'	4 · 0,06141 + 4 · 0,01845	34° 30'	4 · 0,06166 + 4 · 0,01856
ss	104			koin. mit KCl (422)		koin. mit KCl (422)	
s-m	203	39° 21'	4 · 0,06020 + 9 · 0,01791	39° 55'	4 · 0,06142 + 9 · 0,01844	40° 04'	4 · 0,06174 + 9 · 0,01856
ss	210					41° 04'	7 · 0,06165
m-st	211	41° 27'	7 · 0,06018 + 1 · 0,01790	42° 01'	7 · 0,06152 + 1 · 0,01845	42° 10'	7 · 0,06169 + 1 · 0,01856
m	114	43° 06'	3 · 0,06020 + 16 · 0,01789	43° 50'	3 · 0,06145 + 16 · 0,01846	43° 59'	3 · 0,06170 + 16 · 0,01856
ss	212	44° 36'	7 · 0,06020 + 4 · 0,01790	45° 11'	7 · 0,06138 + 4 · 0,01842	45° 20'	7 · 0,06166 + 4 · 0,01856
s	105	45° 28'	1 · 0,06020 + 25 · 0,01792	46° 21'	1 · 0,06140 + 25 · 0,01848	46° 30'	1 · 0,06170 + 25 · 0,01856
ss	204			koin. mit KCl (600) (442)		koin. mit KCl (600) (442)	
ss	300	koin. mit KCl (600) (442)				48° 10'	9 · 0,06168
s-m	213	49° 45'	7 · 0,06018 + 9 · 0,01792			koin. mit KCl (620)	
s	302	51° 35'	9 · 0,06023 + 4 · 0,01795			52° 30'	9 · 0,06161 + 4 · 0,01856
$\frac{\lambda^2}{3a^2} = 0,06018$				0,06140		0,06168	
$\frac{\lambda^2}{4c^2} = 0,01792$				0,01845		0,01856	
$a = 3,622 \pm 0,003 \text{ \AA}$				$3,585 \pm 0,003 \text{ \AA}$		$3,578 \pm 0,002 \text{ \AA}$	
$c = 5,748 \pm 0,005 \text{ \AA}$				$5,664 \pm 0,005 \text{ \AA}$		$5,648 \pm 0,005 \text{ \AA}$	
$c/a = 1,587$				1,580		1,579	
$r^{[12]} = 1,794 \text{ \AA}$				1,773 \text{ \AA}		1,769 \text{ \AA}	
$AV = 19,79 \text{ cm}^3$				19,11 \text{ cm}^3		18,97 \text{ cm}^3	
$D_R = 7,948$				8,332		8,562	

Tabelle 6

Er		Tm		Cp	
$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$
1 · 0,06297 + 4 · 0,01892	14° 35'	1 · 0,06339 + 4 · 0,01908	14° 39'	1 · 0,06397 + 4 · 0,01915	14° 39'
1 · 0,06330 + 1 · 0,01895	16° 02'	1 · 0,06375 + 1 · 0,01915	16° 04'	1 · 0,06416 + 1 · 0,01920	16° 04'
1 · 0,06332 + 4 · 0,01895	16° 44'	1 · 0,06368 + 4 · 0,01916	16° 47'	1 · 0,06410 + 4 · 0,01916	16° 47'
3 · 0,06337	22° 00'	3 · 0,06360	22° 02'	3 · 0,06404	22° 02'
1 · 0,06335 + 9 · 0,01893	25° 54'	1 · 0,06365 + 9 · 0,01913	26° 00'	1 · 0,06407 + 9 · 0,01916	26° 00'
4 · 0,06332	29° 03'	4 · 0,06359	29° 06'	4 · 0,06409	29° 06'
3 · 0,06328 + 4 · 0,01892	30° 17'	3 · 0,06360 + 4 · 0,01913	30° 25'	3 · 0,06418 + 4 · 0,01915	30° 25'
4 · 0,06332 + 1 · 0,01895	31° 08'	4 · 0,06366 + 1 · 0,01914	31° 15'	4 · 0,06404 + 1 · 0,01915	31° 15'
4 · 0,06336 + 4 · 0,01895	31° 33'	4 · 0,06363 + 4 · 0,01912	31° 39'	4 · 0,06400 + 4 · 0,01913	31° 39'
1 · 0,06330 + 16 · 0,01896	35° 07'	1 · 0,06360 + 16 · 0,01910	35° 13'	1 · 0,06404 + 16 · 0,01913	35° 13'
4 · 0,06331 + 9 · 0,01895	37° 25'	4 · 0,06364 + 9 · 0,01911	37° 30'	4 · 0,06401 + 9 · 0,01915	37° 30'
7 · 0,06318	40° 47'	7 · 0,06357	40° 53'	7 · 0,06407	40° 53'
7 · 0,06325 + 1 · 0,01895	41° 51'	7 · 0,06360 + 1 · 0,01912	42° 03'	7 · 0,06421 + 1 · 0,01915	42° 03'
3 · 0,06335 + 16 · 0,01899	42° 57'	3 · 0,06365 + 16 · 0,01914	43° 12'	3 · 0,06410 + 16 · 0,01915	43° 12'
7 · 0,06322 + 4 · 0,01895	44° 51'	7 · 0,06352 + 4 · 0,01909	44° 57'	7 · 0,06399 + 4 · 0,01915	44° 57'
koin. mit KCl (600) (442)	46° 12'	koin. mit KCl (600) (442)	46° 24'	koin. mit KCl (600) (442)	46° 24'
4 · 0,06330 + 16 · 0,01901	48° 30'	4 · 0,06368 + 16 · 0,01915	48° 30'	4 · 0,06400	48° 30'
9 · 0,06326	49° 08'	9 · 0,06355	49° 22'	9 · 0,06391 + 9 · 0,01915	49° 22'
7 · 0,06321 + 9 · 0,01895	49° 59'	7 · 0,06354 + 9 · 0,01909	51° 56'	7 · 0,06412 + 4 · 0,01915	51° 56'
9 · 0,06322 + 4 · 0,01895	51° 33'	9 · 0,06353 + 4 · 0,01909	53° 37'		53° 37'
	53° 37'				
0,06330	0,06362	0,06410			
0,01895	0,01912	0,01915			
3,532 ± 0,002 Å	3,523 ± 0,002 Å	3,509 ± 0,003 Å			
5,589 ± 0,005 Å	5,564 ± 0,005 Å	5,559 ± 0,005 Å			
1,582	1,580	1,584			
1,748 Å	1,742 Å	1,737 Å			
18,29 cm ³	18,12 cm ³	17,96 cm ³			
9,164	9,346	9,740			

3. Die Strukturen von Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb und Cp. Auf die soeben beschriebene Methode ließen sich von allen uns zur Verfügung stehenden Erden¹⁾, deren Strukturen bisher nicht bekannt waren, die Gitter der Metalle ermitteln.

a) Von den untersuchten Erden kristallisieren hexagonal in angenähert dichter Packung: Gd, Tb, Dy, Er, Tm und Cp. Die Daten für diese Elemente sind in Tabelle 6 (S. 150—151) zusammengestellt.

Für diese Elemente sind noch folgende Bemerkungen erforderlich:

1. Die angegebenen Genauigkeiten sind die der Messungen. Nun standen uns, wie S. 141 beschrieben, beim Thulium und Cassiopeium und besonders beim Terbium nur angenähert reine Präparate zur Verfügung. Infolgedessen dürften die für diese Elemente ermittelten Gitterkonstanten nur angenähert richtig sein. Der Fehler kann aber nicht groß sein. Wir kommen auf diese Frage S. 157 noch einmal zurück.

2) Bei einem Terbiumpräparat beobachteten wir neben den Linien der hexagonalen Form auch schwach die stärksten des kubisch-flächenzentrierten Gitters. Vgl. S. 160.

3. Für Erbium liegt bereits eine Strukturbestimmung von J. C. MAC LENNAN und R. J. MONKMAN²⁾ vor. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind mit unseren unvereinbar. Wie sich in C zeigen wird, paßt der r -Wert dieser Autoren in keiner Weise in den allgemeinen Verlauf der Atomradien. An der Richtigkeit des Befundes von MAC LENNAN und MONKMAN hat auch schon W. BILTZ³⁾ Zweifel geäußert.

b) Kubisch-flächenzentriert kristallisiert das Ytterbium. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7
Yb (Co $K\alpha$ -Strahlung)

Intensität beob.	Indizes $h k l$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	Gitter- konstante a	Intensität beob.	Indizes $h k l$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	Gitter- konstante a
st st	111	{ Koin- zidenz }	KCl[200*)]	ss	400	40° 48'	5,469
m-st	200	19° 05'	5,465	m-st	331	45° 25'	5,469
st	220	27° 33'	5,464	m-st	420	46° 55'	5,471
st st	311	32° 49'	5,468	m-st	422	53° 08'	5,471
m	222	34° 29'	5,465	st	511; 333	58° 03'	5,471
				s	440	67° 23'	5,475

Mittel: $a = 5,468 \pm 0,002 \text{ \AA}$

$r^{[12]} = 1,933 \text{ \AA}$. $AV = 24,76 \text{ cm}^3$. $DR = 7,010$

*) Für Yb (111) aus (Yb + CsCl)-Film $a = 5,470$

c) Kubisch-raumzentriertes Gitter fanden wir beim Europium. Vgl. Tabelle 8 (S. 153).

¹⁾ Bis auf Sm; vgl. S. 157.

²⁾ J. C. MAC LENNAN u. R. J. MONKMAN, Trans. Roy. Soc. Canada (3), Sect. III, 23 (1929), 255.

³⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 18.

Tabelle 8
Eu (Co K α -Strahlung)

Intensität beob.	Indizes <i>h k l</i>	$\vartheta_{\text{korr.}}$	Gitter- konstante <i>a</i>	Intensität beob.	Indizes <i>h k l</i>	$\vartheta_{\text{korr.}}$	Gitter- konstante <i>a</i>
ststst	110	16° 02'	4,575	st	321	47° 01'	4,571
s-m	200	22° 59'	4,576	sss	400		
stst	211	28° 35'	4,575	m	114; 330	56° 03'	4,571
s	220	33° 33'	4,573	s	402	60° 59'	4,570
m	301	38° 10'	4,572	s-m	332	66° 33'	4,568
ss	222	42° 35'	4,574				

Mittel: $a = 4,573 \pm 0,002 \text{ \AA}$

$r^{[8]} = 1,980 \text{ \AA}.$ $r^{[12]} = 2,042 \text{ \AA}.$ $AV = 29,00.$ $DR = 5,24_4$

4. Zusammenstellung der Ergebnisse. Tabelle 9 gibt eine Übersicht über alle Gitter der Erdmetalle, die bisher röntgenographisch ermittelt sind. Wir haben in dieser Tabelle vorzugsweise unsere eigenen Messungen berücksichtigt. Nur die Werte für Yttrium und die α -Formen des Lanthans, Cers und Praseodyms sind der Literatur entnommen. Die Auswertung dieser Tabelle wird im nächsten Abschnitt erfolgen.

Tabelle 9

Element	Gitter- typus	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Atom- radius f. Ko.-Z. 12	Atom- volumen ^a in cm ³	Dichte
α -La ¹⁾	hex. P.	3,754	6,063	1,613	1,870	22,43	6,19 ₄
β -La	kub. flz.	5,294	—	—	1,872	22,48	6,18 ₀
α -Ce ²⁾	hex. P.	3,65	5,96	1,63	1,81	20,7	6,78
β -Ce	kub. flz.	5,140	—	—	1,817	20,58	6,81 ₀
α -Pr ³⁾	hex. P.	3,657	5,924	1,62	1,824	20,79	6,77 ₇
β -Pr	kub. flz.	5,151	—	—	1,821	20,71	6,80 ₅
Nd	hex. P.	3,655	5,880	1,609	1,819	20,62	6,99 ₈
61	—	—	—	—	—	—	—
Sm	?	—	—	—	—	—	—
Eu	kub. rz.	4,573	—	—	2,042	29,00	5,24 ₄
Gd	hex. P.	3,622	5,748	1,587	1,794	19,79	7,94 ₈
Tb	hex. P.	3,585	5,664	1,580	1,773	19,11	8,33 ₂
Dy	hex. P.	3,578	5,648	1,579	1,769	18,97	8,56 ₂
Ho	—	—	—	—	—	—	—
Er	hex. P.	3,532	5,589	1,582	1,748	18,29	9,16 ₄
Tm	hex. P.	3,523	5,564	1,580	1,742	18,12	9,34 ₈
Yb	kub. flz.	5,468	—	—	1,933	24,76	7,01 ₀
Cp	hex. P.	3,509	5,559	1,584	1,737	17,96	9,74 ₃
Y ⁴⁾	hex. P.	3,663	5,814	1,588	1,814	20,46	4,34

1) Vgl. S. 149, L. L. QUILL.
2) Vgl. S. 149, A. W. HULL.
3) Vgl. S. 149, A. ROSSI.
4) L. L. OUIII, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 59.

Hier möchten wir nur auf den Gang der c/a -Werte der hexagonalen Gitter hinweisen. Diese sind bei den Anfangsgliedern der Cer-Erden am größten, sie fallen dann beim Neodym und Gadolinium deutlich ab und nehmen schließlich vom Terbium bis zum Cassiopeium einen praktisch konstanten Wert an.

C. Auswertung der Ergebnisse

1. Die Atomvolumenkurve. Zeichnet man die Atomvolumenkurve für die seltenen Erdmetalle¹⁾ (vgl. Fig. 5), so erkennt man deutlich einen periodischen Verlauf. Während man ins-

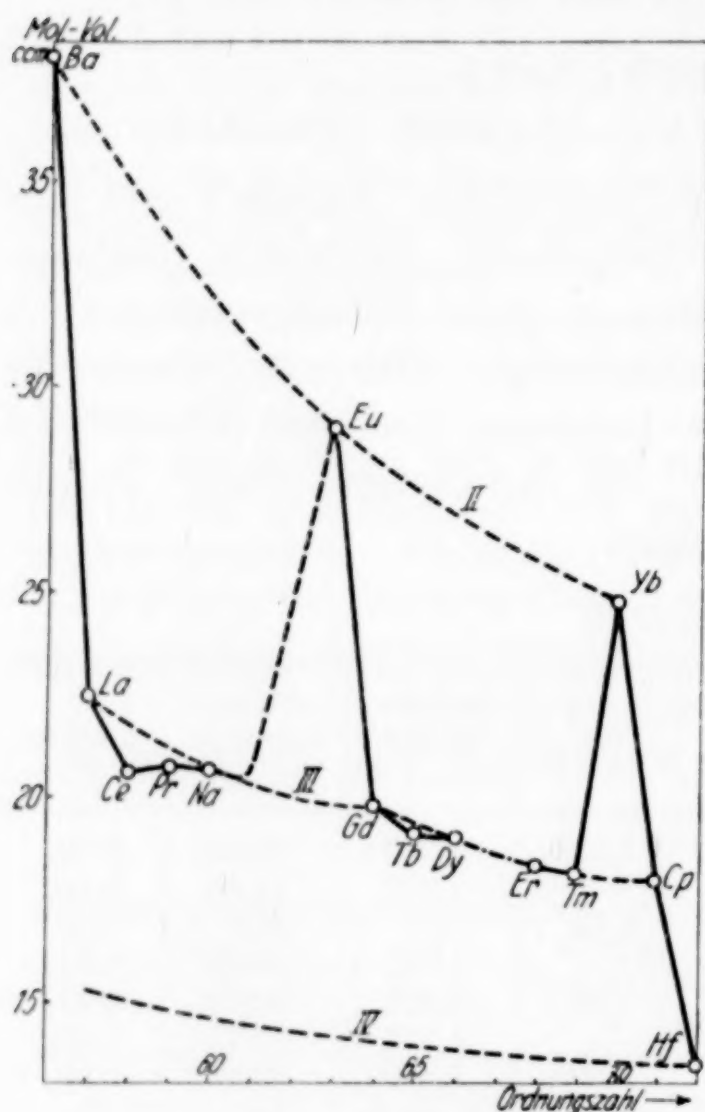


Fig. 5. Atomvolumenkurve

gesamt einen ziemlich gleichmäßigen Abfall vom Lanthan zum Cassiopeium feststellen kann (Lanthanidenkontraktion), fallen Europium und Ytterbium durch sehr hohe, Cer, Praseodym und Terbium durch etwas zu niedrige Werte auf. Mit diesem periodischen Verlauf erinnert die Atomvolumenkurve der seltenen Erden sehr an die Atomvolumenkurve aller chemischen Elemente, die bekanntlich LOTHAR MEYER zur Aufstellung des periodischen Systems der Elemente führte.

Bei den seltenen Erden liegt nun ein periodisches System für die Ionen²⁾ bereits vor, das von W. KLEMM insbesondere auf Grund des Auftretens

höherer und niedrigerer Wertigkeiten aufgestellt worden ist. Fig. 6, die einer Abhandlung von G. JANTSCH und W. KLEMM³⁾ entnommen ist, möge die Verhältnisse noch einmal in Erinnerung rufen. Atomtheoretisch ausgezeichnet sind die Konfigurationen des La^{3+} (Edelgaskonfiguration), Gd^{3+} (halbabgeschlossene Untergruppe)

¹⁾ Auf die Darstellung der Atomradienkurve ist verzichtet, da sie der Atomvolumenkurve vollkommen entspricht.

²⁾ W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 345; **187** (1930), 29; **209** (1932), 321; G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 80.

³⁾ G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 80.

und Cp^{3+} (ganz abgeschlossene Untergruppe). Die benachbarten Elemente suchen nun diese abgeschlossenen Konfigurationen zu erreichen, die vorhergehenden durch Bildung von Verbindungen mit 2-wertigen Ionen (Eu und Yb), die folgenden durch Verbindungen mit 4-wertigen Ionen (Ce und Tb). Bei den zwei Stellen von den ausgezeichneten Zuständen entfernt stehenden Elementen zeigt sich in zwei Fällen noch eine Tendenz zur Annäherung an diese ausgezeichneten Konfigurationen (2-Wertigkeit des Sm und 4-Wertigkeit des Pr).

Es liegt nahe, ähnliche Gründe auch für die Besonderheiten der Atomvolumenkurve der seltenen Erden verantwortlich zu machen. Legt man als das einfachste Schema die Vorstellung zugrunde, daß die Metalle der seltenen Erden aus positiven Ionen und einem Elek-

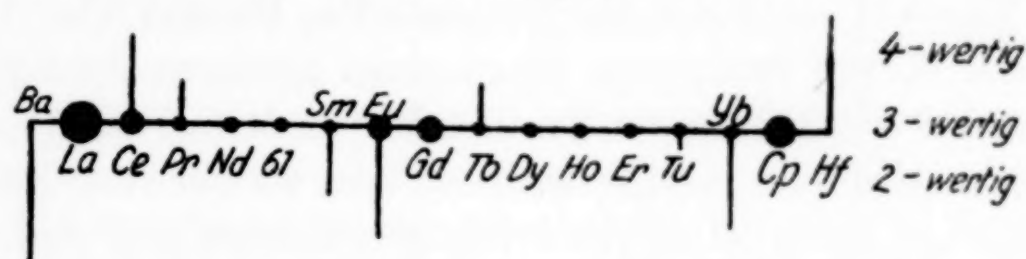


Fig. 6. Schematische Darstellung des Auftretens 2- und 4-wertiger Verbindungen in der Reihe der seltenen Erden, wobei die Striche nach oben das Auftreten 4-wertiger, die Striche nach unten das Auftreten 2-wertiger Verbindungen bedeuten. Die Länge der Striche gibt ein ungefähres Maß der Beständigkeit, die Größe der Punkte deutet die relative Stabilität der Elektronenkonfiguration an, die beim Me^{3+} vorliegt

tronengas aufgebaut sind, so würden die nur 3-wertig auftretenden seltenen Erden 3fach positive geladene Ionen und je 3 Elektronen pro Atom im Elektronengas erwarten lassen. Dies würde vermutlich zu einem gleichmäßigen Abfall der Atomvolumenkurve führen. Bilden dagegen einzelne Elemente im metallischen Zustand 2-wertige Ionen, so sollte dies in Analogie zum Barium höhere Atomvolumina ergeben, während sich umgekehrt das Vorhandensein 4-wertiger Ionen durch niedrigere Werte für das Atomvolumen kennzeichnen sollte.

Legt man diese Annahme zugrunde, so wäre beim Europium- und Ytterbiummetall auf die Anwesenheit 2-wertiger Ionen im Gitter zu schließen, beim Cer und angedeutet auch beim Praseodym und Terbium auf die Anwesenheit 4-wertiger Ionen. Dies entspräche aber genau den anomalen Wertigkeiten, die man bei salzartigen Verbindungen gefunden hat. Daraus folgt: Die auf Grund der Wertigkeitsverhältnisse begründete Systematik der Ionen der seltenen Erden gilt auch für den metallischen Zustand.

Sie prägt sich im Gang der Atomvolumenkurve sogar besonders deutlich aus.

2. Einzelheiten. Zu diesem allgemeinen Ergebnis mögen noch einige Einzelheiten hinzugefügt werden.

a) In der Fig. 5 sind drei gestrichelte Kurven eingetragen, die mit II, III und IV bezeichnet sind. Diese Kurven bedeuten folgendes: Die Kurve III verbindet diejenigen Elemente, für die mit großer Wahrscheinlichkeit 3-wertige Ionen im Metall anzunehmen sind. Wie man erkennt, verläuft die Kurve nicht ganz gleichmäßig; sie besteht vielmehr aus zwei Hälften: La-Gd einerseits, Gd-Cp andererseits. Die Kurve III spiegelt somit auch in ihrem feineren Verlauf die immer wieder hervortretende Zweiteilung der seltenen Erden wieder.

Die Kurve II verbindet die Elemente Ba, Eu und Yb. Aus dem Gang dieser Kurve kann man schon einen gewissen Schluß darauf ziehen, ob bei den Elementen Eu und Yb im Metall nur oder überwiegend 2-wertige Ionen vorhanden sind, oder ob nur verhältnismäßig wenig 2-wertige Ionen neben viel 3-wertigen anzunehmen sind. Durch den Gesamtverlauf der Kurve II ist der Schluß nahegelegt, daß ganz überwiegend 2-wertige Ionen vorhanden sind.

Anders ist es bei den Elementen, bei denen die Bildung 4-wertiger Ionen im Metallgitter anzunehmen ist, also bei Ce, Pr und Tb. Enthielten diese Elemente im metallischen Zustand nur 4-wertige Ionen, so sollte man Atomvolumina erwarten, die etwa auf der durch das Atomvolumen des Hafniums bestimmten Kurve IV lägen. Aus der tatsächlichen Lage folgt, daß Ce nur einen geringen, Pr und Tb nur einen verschwindend kleinen Bruchteil an 4-wertigen Ionen enthalten können.

Sind die eben genannten Abschätzungen der Anteile der 2- und 4-wertigen Ionen richtig, so würde daraus das allgemeine Ergebnis folgen, daß im Metall die Bildung 2-wertiger Ionen mehr begünstigt ist als die 4-wertiger Ionen. Dieses Ergebnis steht nicht vereinzelt da. Z. B. haben E. Vogt und andere¹⁾ sehr verdünnte feste Lösungen von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt in unmagnetischen Metallen wie Kupfer, Silber und Gold magnetisch untersucht. Dabei haben sich magnetische Momente für die gelösten Metalle ergeben, die in großen Zügen der Annahme entsprechen, daß 2-wertige positive Ionen gebildet werden. Auch hier ist also offenbar die Bildung 2-wertiger Ionen im metallischen System begünstigt.

¹⁾ Vgl. W. KLEMM, Magnetochemie. Leipzig 1936, S. 207 ff., insbesondere S. 212.

Bei den reinen Metallen der eben genannten Übergangselemente ist ein entsprechender Schluß aus den magnetischen Messungen nicht abzuleiten, da hier infolge der Wechselwirkungen zwischen den Außenelektronen [Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus¹⁾] die Verhältnisse allzu kompliziert sind. Jedoch gibt es auch hier ein Anzeichen dafür, daß der 2-fach ionisierte Zustand beim Aufbau der Metalle eine besondere Rolle spielt. Das Mangan besitzt als Metall eine deutliche Sonderstellung. Das Gitter ist anders als das der Nachbarn Chrom und Eisen, das Atomvolumen ist etwas größer, das Produkt aus Ausdehnungskoeffizient und Schmelzpunkt²⁾ besitzt beim Mangan (und übrigens auch beim Rhenium) ein Maximum. Nun nimmt das Mangan nur in der Reihe der 2-wertigen Ionen eine Sonderstellung: ein (halbbesetzte Elektronenkonfiguration), nicht aber z. B. in der Reihe der 3-wertigen Ionen, bei denen diese Halbbesetzung der 3*d*-Schale beim Fe³⁺ erreicht wird. Die genannten Sonderheiten des metallischen Mangans sind also nur zu verstehen, wenn den Me²⁺-Ionen eine besondere Bedeutung für den Aufbau dieser Metalle zukommt.

b) Bezüglich der Elemente, von denen wir nur angenähert reine Präparate zur Verfügung hatten und derjenigen, deren Strukturen noch nicht festgestellt werden konnten, ist folgendes zu sagen:

α) Die für Terbium in Frage kommenden Verunreinigungen (in erster Linie Gd und Dy) könnten nur eine Erhöhung des Atomvolumens bewirkt haben. Der genaue Wert für Terbium dürfte etwas niedriger liegen. Der Einfluß der Verunreinigung kann aber nicht groß sein.

β) Ein geringer Cp-Gehalt des verwendeten Thuliums würde ohne Einfluß sein, eine kleine Menge Yb könnte möglicherweise zu einer Gitteraufweitung führen. Der für Thulium gefundene Atomradius ist also ein Maximalwert.

γ) Da das von uns verwendete Cassiopeium nur etwas Thulium enthielt, aber frei von Ytterbium war, ist die Verunreinigung für die Größe des Atomvolumens ohne Bedeutung.

δ) Das Atomvolumen von Holmium ist durch die für Dysprosium und Erbium gemessenen Werte mit großer Sicherheit festgelegt.

ε) Für das Atomvolumen des Samariums läßt sich eine Voraussage aus der S. 156 dargestellten allgemeinen Beziehung, daß die Tendenz zur Bildung 2-wertiger Ionen im metallischen Zustande besonders groß ist, ableiten. Die Untersuchung der salzartigen Verbindungen hat ergeben, daß das Samarium ebenfalls 2-wertige Verbindungen bildet, die aber wesentlich unbeständiger sind als die des Yb und besonders die des Eu. Es ist danach anzunehmen, daß das Atomvolumen des Samariummetalls etwas größer sein wird, als der Kurve III entspricht, aber deutlich kleiner als das des Europiums. Dieser Annahme scheint allerdings die Dichtemessung von MUTHMANN und WEISS³⁾, die zu einem Atomvolumen von nur 19–20 cm³ führt, zu widersprechen. Diese Messung ist aber vermutlich an einem so unreinen Präparat gemacht, daß ihr entscheidender Wert nicht beizumessen ist. Für unsere Annahme spricht aber das magnetische Verhalten, wie unter D. näher gezeigt werden wird.

¹⁾ Vgl. W. KLEMM, *Magnetochemie*. Leipzig 1936, S. 207.

²⁾ W. KLEMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 198 (1931), 178.

³⁾ W. MUTHMANN u. L. WEISS, *Lieb. Ann.* 331 (1904), 1.

5) Für das Element 61 lassen sich sichere Voraussagen zur Zeit nicht machen. Sein Atomvolumen entspricht wahrscheinlich der Kurve III, vielleicht liegt es eine Kleinigkeit höher.

c) Bei der Untersuchung der anomalen Wertigkeiten hatte sich ergeben, daß in der ersten Hälfte der seltenen Erden die Tendenz zur Bildung 4- und 2-wertiger Verbindungen wesentlich größer ist als in der zweiten¹⁾ (vgl. dazu Fig. 6, S. 155). Das gleiche kann man auch bei den Metallen feststellen. So liegt das Atomvolumen des Terbiums nur ganz schwach unterhalb der Kurve III, das des Cers dagegen recht deutlich. Während ferner das Praseodym noch merklich von dieser Kurve abweicht, liegt das ihm in der zweiten Hälfte entsprechende Dysprosium genau auf der Kurve. Ferner bildet Thulium im metallischen Gitter keinerlei 2-wertige Ionen, während beim Samarium das Vorhandensein einer erheblichen Menge 2-wertiger Ionen durch die magnetischen Messungen erwiesen ist (vgl. S. 169).

d) Die Lanthanidenkontraktion ist bei den Metallen nicht sehr groß. Die Differenz der Atomvolumina von La und Cp beträgt $4,5 \text{ cm}^3$. W. BILTZ gibt für die Differenz der Ionenvolumina der beiden Elemente 3 cm^3 an, also einen nur wenig kleineren Wert²⁾. Diese Abstufung ist ähnlich wie bei den entsprechenden Elementen der Übergangsreihe, die ebenfalls 3-wertige Ionen besitzen. Z. B. beträgt die Differenz der Atomvolumina von Y und In 5 cm^3 , die der Ionenvolumina ungefähr 2 cm^3 .

Bei den Metallen niederer Wertigkeiten sind die Unterschiede viel größer; so beträgt die Differenz zwischen Sr und Cd $20,5 \text{ cm}^3$ für das Atom-, aber nur 5 cm^3 für das Ionenvolumen. Dem entspricht bei den seltenen Erdmetallen, daß die Differenz zwischen Ba- und Yb-Metall ungefähr 13 cm^3 beträgt, die zwischen BaCl_2 und YbCl_2 aber nur 5 cm^3 .

e) Vergleicht man das Atomvolumen des Yttriummetalls mit den Werten für die anderen Erdmetalle, so findet man, daß es dem des Neodyms sehr nahe steht. Dagegen liegen die Atomvolumina von Dysprosium und Erbium, deren 3-wertige Ionen etwa die gleiche Größe haben wie Y^{3+} , wesentlich tiefer. Die Größe des Elektronengases [Differenz von Atomvolumen und Ionenvolumen³⁾] bei 0° absolut beträgt, wenn man die BILTZ'schen Ioneninkremente zugrunde legt, für Yttrium $14,2 \text{ cm}^3$, für Erbium dagegen nur $12,3 \text{ cm}^3$.

¹⁾ G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 80.

²⁾ Bei den Atomradien beträgt der Unterschied zwischen La und Cp nur $0,135 \text{ Å}$, während die Differenz der Radien von La^{3+} und Cp^{3+} $0,23 \text{ Å}$ beträgt. Hier kommt das langsame Absinken bei den Metallen ganz besonders deutlich zum Ausdruck.

³⁾ Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 206.

Dieser Unterschied ist leicht zu verstehen. Das Yttriumion enthält wesentlich weniger Elektronen als etwa das Erbiumion. Wenn trotzdem das Ionen-volumen dieser beiden Ionen annähernd gleich ist, so bedeutet dies, daß die kontrahierende Wirkung des Erbiumatomkerns auf die Elektronenhülle des Erbiumions wesentlich größer ist als die des Yttriumkerns auf seine Außen-elektronen. Infolgedessen nimmt es nicht Wunder, daß auch die komprimierende Wirkung des Erbiumkerns auf das Elektronengas im Erbiummetall größer ist als die des Yttriumkerns auf das Elektronengas im Yttriummetall.

f) Schließlich sind noch einige Bemerkungen über die Gitter-strukturen erforderlich. Vorherrschend ist die hexagonal-dichte Packung; daneben findet man die β -Formen mit kubisch-dichter Packung beim La, Ce und Pr und vielleicht auch beim Tb. Die hexagonal-dichte Struktur ist nicht beobachtet beim Eu und Yb, von denen das zweite kubisch-flächenzentriert, das erste kubisch-raumzentriert kristallisiert.

Daß es sich bei diesem Auftreten verschiedener Gittertypen um die Auswirkung ganz bestimmter Gesetzmäßigkeiten handelt, erkennt man aus folgendem: In der nachstehenden Tabelle 10 sind die Gitter einiger Elemente mit edelgasähnlichen Ionen im Metallverband nach dem Atomvolumen geordnet zusammengestellt. Es ergibt sich aus dieser Tabelle, daß das Auftreten der verschiedenen Strukturen bei gegebener Valenzelektronenzahl offenbar in erster Linie durch die Größe des Atomvolumens bestimmt ist: Die weiträumigsten Elemente kristallisieren kubisch-raumzentriert, die nächst engeren kubisch-flächenzentriert, die engsten schließlich hexagonal-dicht¹⁾.

Tabelle 10

	Atom-Vol.	Gitter-typ		Atom-Vol.	Gittertyp		Atom-Vol.	Gittertyp
Cu	7,1	kub. flz.	Be	4,9	hex. d.	B	3,3	hex.
Au	10,2	„ „	Zn	9,1	„ „	Al	10,0	kub. flz.
Ag	10,3	„ „	Cd	13,0	„ „	Sc ²⁾	14,5	hex. d.
Li	13,0	kub. rz.	Mg	14,0	„ „	Y	20,5	„
Na	23,7	„ „	Hg	14,1	hex. eig. Typ.	La	22,5	hex. d. u. kub. flz.
K	45,4	„ „	Ca	26,0	hex. d. u. kub. flz.			
Rb	55,8	„ „	Sr	33,7	kub. flz.			
Cs	71,0	„ „	Ba	38,0	kub. rz.			

¹⁾ Eine Ausnahme bildet in der 3. Gruppe das Aluminium, das kubisch flächenzentriert kristallisiert, obwohl es ein kleineres Volumen besitzt als das hexagonale Scandium. Das Verhalten des Aluminiums würde ohne weiteres verständlich, wenn man annähme, daß es im Gitter nicht 3-, sondern 1-wertige Ionen bildet, was manche Besonderheiten des Aluminiums, z. B. seinen niedrigen Schmelzpunkt, erklären würde.

²⁾ Privatmitteilung von W. FISCHER, vgl. dieses Heft S. 54.

Bei den Metallen der seltenen Erden betrachten wir die Elemente mit verschiedener Ladung der positiven Ionen im Metall gesondert.

α) 2-wertige Ionen: Der Gitterwechsel zwischen Eu und Yb entspricht den allgemeinen Erfahrungen: Das weiträumige Element kristallisiert kubisch-raumzentriert, das engere kubisch-flächenzentriert.

Die Grenze zwischen diesen beiden Gittertypen liegt nicht ganz an derselben Stelle wie bei den Erdalkalimetallen, bei denen Sr ($AV = 33,7 \text{ cm}^3$) bereits kubisch-flächenzentriert ist, während Eu ($AV = 29,0 \text{ cm}^3$) noch kubisch raumzentriert ist.

β) 3-wertige Ionen: Hier kommt das größte Element (La) sowohl kubisch-flächenzentriert als auch hexagonal-dicht vor, während die übrigen Elemente Nd, Gd, Dy, (Ho), Er, Tm und Cp nur in hexagonaler Packung kristallisieren.

γ) 3- und 4-wertige Ionen nebeneinander: Hier scheint die kubisch-flächenzentrierte Form etwas mehr bevorzugt zu sein; denn Ce und Pr kommen, obwohl sie im Atomvolumen kleiner sind als Nd, nicht nur hexagonal-dicht, sondern auch kubisch-flächenzentriert vor. Ferner sind auch beim Tb Andeutungen für die Existenz einer kubisch-flächenzentrierten Form gefunden worden (vgl. S. 152).

Dieser Einfluß der Me^{4+} -Ionen war zu erwarten; denn auch das Thorium kristallisiert kubisch-flächenzentrisch, obwohl sein Atomvolumen etwas kleiner ist als das des Neodyms.

D. Magnetische Untersuchungen

Es war erwünscht, die aus der Atomvolumenkurve abgeleiteten Schlüsse über den Ionisierungszustand der seltenen Erden im Metall durch magnetische Messungen zu stützen. Dies kann in allen Fällen, in denen die Annahme zulässig ist, daß die Metalle aus positiven Ionen und einem Elektronengas aufgebaut sind, durch magnetische Untersuchungen geschehen. Es wird dann nämlich die magnetische Suszeptibilität praktisch nur durch das Moment der positiven Ionen bestimmt, während der Diamagnetismus der positiven Ionen und der geringe, temperaturunabhängige Paramagnetismus des Elektronengases ganz zurücktreten. Es war allerdings nicht anzunehmen, daß dieses einfache Schema in allen Fällen ausreichen würde. Vielmehr mußte damit gerechnet werden, daß durch stärkere Wechselwirkungen zwischen den Atomen Komplikationen auftraten, insbesondere ferromagnetische Erscheinungen. Nach derartigen Wechselwirkungen zu suchen, war eine weitere Aufgabe dieser Untersuchung.

Während der Durchführung unserer Versuche erschien eine Mitteilung von URBAIN, TROMBE und WEISS¹⁾, in der gezeigt wurde,

¹⁾ G. URBAIN, F. TROMBE u. P. WEISS, Compt. rend. 200 (1935), 2132.

daß das metallische Gadolinium ferromagnetisch ist, eine Angabe, die wir voll bestätigen können. Damit erschien die Untersuchung der anderen Yttererden ganz besonders dringlich.

Die bisher in der Literatur verzeichneten Angaben über das magnetische Verhalten der Erdmetalle betreffen, wenn man von der Untersuchung eines gänzlich undefinierten Erbiums durch OWEN¹⁾ absieht, nur die Elemente La, Ce, Pr und Nd. Diese Untersuchungen litten alle darunter, daß es bei der Herstellung von kompaktem Material durch Schmelzelektrolyse offenbar sehr schwierig ist, Eisen, d. h. ferromagnetische Verunreinigungen, ganz auszuschließen. Infolgedessen stimmen die erhaltenen Werte, auf die wir im einzelnen nicht eingehen wollen²⁾, zwar bei Zimmertemperatur leidlich überein, weichen aber bei tiefen Temperaturen stark voneinander ab.

1. Die Messungsergebnisse

Wir selbst haben nicht die kompakten Metalle, sondern die bei der Reduktion der Chloride mit Alkalimetall erhaltenen pulverförmigen Gemische aus Erdmetall + 3 Alkalichlorid untersucht. Dies brachte den Vorteil mit sich, daß Verunreinigungen, besonders solche von ferromagnetischen Stoffen, weitgehend vermieden werden konnten. Dementsprechend erwiesen sich die magnetischen Suszeptibilitäten unserer Präparate bei höheren Temperaturen in allen Fällen als unabhängig von der Feldstärke. Bei tiefen Temperaturen fanden auch wir bei einer Reihe der untersuchten Präparate Feldstärkenabhängigkeit. Wir werden später Gründe für die Annahme anführen, daß diese Feldstärkenabhängigkeit den Erden selbst eigentümlich ist und nur unwesentlich durch Verunreinigungen beeinflußt sein dürfte.

Bei der Wiedergabe unserer Meßergebnisse haben wir darauf verzichtet, alle an den verschiedenen Präparaten gemessenen Einzelwerte aufzuführen. Wir geben vielmehr für jedes Element nur Mittelwerte. Diese sind aber jeweils an mindestens zwei unabhängig dargestellten Präparaten gewonnen, deren Einzelwerte auf wenigstens 30% übereinstimmten. Ferner begnügen wir uns, die Atomsuszeptibilitäten anzugeben, da die für das Gemisch aus Alkalichlorid und Erdmetall direkt gemessenen Gramm-Suszeptibilitäten wenig charakteristisch sind. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

¹⁾ M. OWEN, Ann. Phys. **37** (1912), 657.

²⁾ M. OWEN, Ann. Phys. **37** (1912), 657; F. TROMBE, Compt. rend. **198** (1934), 1591; V. J. DROZZINA u. R. J. JAANUS, Phys. Ztschr. Sowjetunion **9** (1936), 72; L. F. WERESCHTSCHAGIN, L. W. SCHUBNIKOW u. B. J. LASEREW, Phys. Ztschr. Sowjetunion, Juni (1936), 107.

Zu dieser Tabelle möchten wir noch auf zwei Einzelheiten hinweisen.

a) Es kam uns bei unseren Messungen weniger darauf an, die einzelnen Elemente nach den verschiedensten Richtungen hin in besonders genauer Weise zu untersuchen, als vielmehr darauf, eine allgemeine Übersicht zu

Tabelle 11
Gemessene Suszeptibilitäten $\chi_{\text{At.}}$

Element	T°	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	Feldstärke	Element	T°	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	Feldstärke
La	90 291	+ 125 + 125	unabh. „	Tb	237	327 000 ~ 324 000	2050 ∞
Ce ¹⁾	90 195 291	4480 3160 2340	unabh. „ „		273 292 341 406 493 555	146 000 115 000 74 700 49 400 35 100 29 100	unabh. „ „ „ „ „
Pr	90 195 293	14 350 6 600 4 380	unabh. „ „				
Nd	90 195 293	16 700 7 920 5 350	unabh. „ „	Dy	90	1 760 000 1 680 000 ~ 1 500 000	350 540 ∞
Sm	90 195 291	4 940 4 550 ~ 4 000 2 180 1 820	2050 3640 ∞ unabh. „		114	1 460 000 1 430 000 ~ 1 350 000	350 540 ∞
Eu ²⁾	90 167 195 293	385 000 307 000 245 000 ~ 150 000 56 300 46 000 30 400	540 1060 2050 ∞ unabh. „ „		136	1 000 000 942 000 ~ 850 000	350 540 ∞
Gd	418 485 495 623	64 500 40 500 38 400 23 300	unabh. „ „ „		159	688 000 668 000 630 000 ~ 560 000	350 540 1060 ∞
Tb	90 195 216 228 237	3 070 000 2 850 000 ~ 2 400 000 2 590 000 2 350 000 2 165 000 ~ 1 800 000 1 240 000 1 180 000 ~ 1 050 000 536 000 508 000 ~ 460 000 335 000 329 000	350 540 ∞ 350 540 800 ∞ 540 1060 ∞ 540 1060 ∞ 540 1060		195	355 000 348 000 ~ 340 000	540 1060 ∞
					273	112 000 108 000 ~ 104 000	1060 2050 ∞
					291	102 000	unabh.
					337	97 200	„
					396	59 200	„
					454	48 000	„
					508	41 100	„
				Er	90	458 000 399 000 355 000 ~ 200 000	540 800 1060 ∞
					195	72 000	unabh.
					291	44 500	„
				Tm ³⁾	90	89 500	unabh.
					195	39 000	„
					291	25 600	„
				Yb	90	640	unabh.
					292	250	„

¹⁾ Vgl. auch Fig. 7.

²⁾ Vgl. auch Fig. 10.

³⁾ Umgerechnet auf den wahren Tm-Gehalt.

erhalten. Infolgedessen sind unsere Messungen nach manchen Seiten hin unvollständig. Z. B. ergab sich, daß einzelne Elemente bei tiefen Temperaturen einen außerordentlich hohen Magnetismus zeigten, so daß wir sie mit unserer Meßeinrichtung bei manchen Temperaturen nur bei verhältnismäßig kleinen Feldstärken (unter 1000 Gauss) messen konnten.

b) Ferner sind wir einigen Sonderheiten im magnetischen Verhalten noch nicht nachgegangen. So hat z. B. F. TROMBE bei der magnetischen Untersuchung des metallischen Cers eine Art Hysterese gefunden, die bei steigender und fallender Temperatur gemessenen $1/\chi$ - T -Kurven decken sich nicht. Wir haben, wie Fig. 7 zeigt, bei der Untersuchung unserer Cerpräparate das gleiche gefunden. Die Dauer des Erwärmens von 90—195° abs. betrug etwa 4 Stunden. Die nähere Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir für später zurückgestellt.

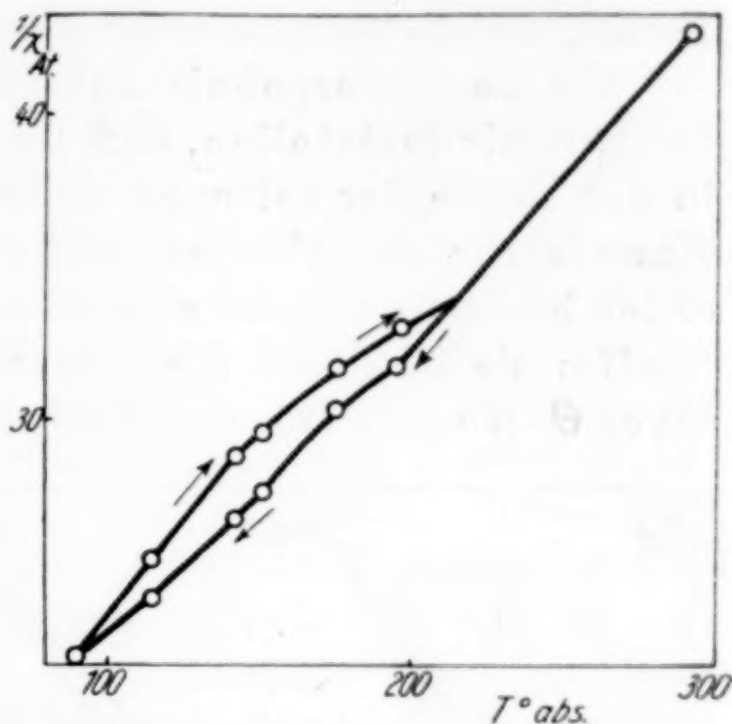


Fig. 7. Temperatur-Hysterese des Ce-Metalls

2. Das Auftreten ferromagnetischer Elemente in der Reihe der seltenen Erden

Bei der Besprechung der Ergebnisse behandeln wir zunächst die Frage nach dem Auftreten ferromagnetischer Elemente in der Reihe der seltenen Erden. Die Auswirkungen des Ferromagnetismus sind bekanntlich verschieden, je nachdem in welchem Temperaturgebiet man sich befindet. Unterhalb der sogenannten CURIE-Temperatur findet man sehr hohe Suszeptibilitätswerte, die außerdem feldstärkenabhängig sind. Reicht das zur Messung benutzte äußere Magnetfeld zur Sättigung aus, so sind die χ -Werte der äußeren Feldstärke annähernd umgekehrt proportional. Oberhalb der CURIE-Temperatur ist die Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke. Die Temperaturabhängigkeit ist dann durch die Gleichung $\chi(T - \Theta) = C$ bestimmt. Die durch diese Gleichung gegebene „paramagnetische CURIE-Temperatur“ Θ fällt bei den meisten ferromagnetischen Stoffen mit der direkt beobachteten „ferromagnetischen CURIE-Temperatur“ praktisch zusammen¹⁾. Die Gültigkeit der eben

¹⁾ Für einen idealen ferromagnetischen Stoff verlangt die Theorie ferner, daß die Momente, die man aus der (ferromagnetischen) Magnetisierungsintensität bei unendlicher Feldstärke einerseits aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten im paramagnetischen Gebiet andererseits berechnet, in einem ganz bestimmten

genannten Gleichung prüft man am einfachsten dadurch, daß man die $1/\chi$ -Werte gegen die Temperatur aufträgt. Dann ergibt sich eine Gerade, die die Temperaturachse bei der Temperatur Θ schneidet.

Als Gesamtergebnis unserer magnetischen Messungen können wir feststellen, daß Gadolinium das einzige Metall in der Reihe der seltenen Erden ist, das alle Kennzeichen eines ferromagnetischen Stoffes zeigt. Alle anderen Yttererden besitzen nur das eine Kennzeichen ferromagnetischer Stoffe: sie befolgen die Gleichung $\chi(T - \Theta) = C$ mit positiven Θ -Werten von zum Teil recht erheblicher Größe. Da-

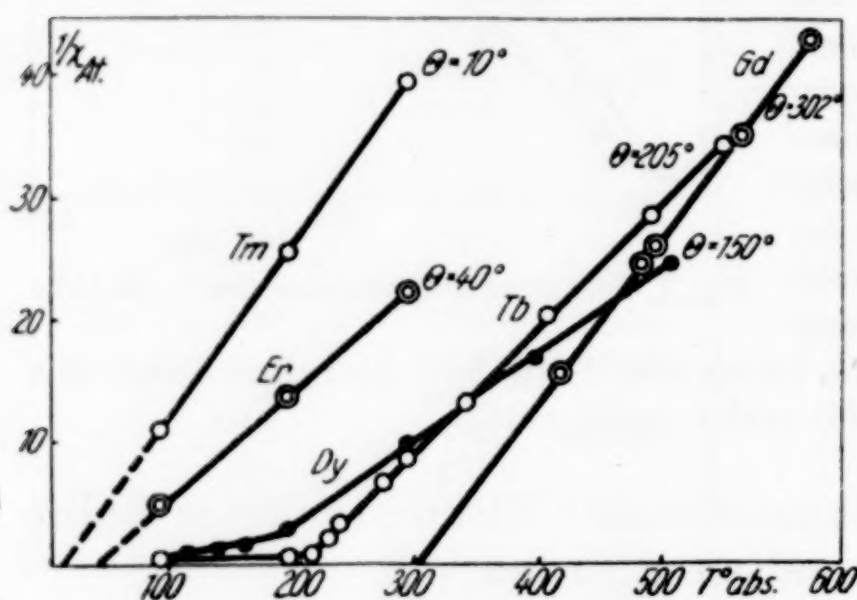


Fig. 8. $1/\chi_{\text{At.}}$ - T -Kurven
für die Metalle der Yttererden

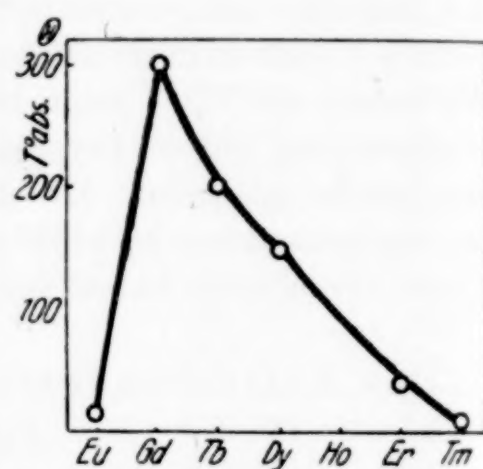


Fig. 9. „CURIE-Temperaturen“
für die Metalle der Yttererden

gegen zeigen sie unterhalb dieser Θ -Temperatur keine vollständige Ausbildung von Ferromagnetismus, sondern nur Übergangszustände zwischen paramagnetischem und ferromagnetischem Verhalten.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse oberhalb der Θ -Temperatur. Fig. 8 zeigt die Verhältnisse für die Elemente Gd, Tb, Dy, Er und Tm. Man erkennt überall den geradlinigen Verlauf der $1/\chi$ - T -Kurven bis zumeist sehr kleinen $1/\chi$ -Werten hin. Die aus den Schnittpunkten dieser Kurven mit der Temperaturachse ermittelten Θ -Werte

Verhältnis zueinander stehen. Ist nämlich das Gesamtspinmoment S , so sollte gelten: $\mu_{\text{para}} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)}$ und $\mu_{\text{ferro}} = 2 \cdot S$. (Vgl. dazu W. KLEMM, *Magnetochemie*, Leipzig 1936, S. 107.) Diese Forderung der Theorie war bisher noch nie erfüllt. Das erste Beispiel, für das sie wirklich zutrifft, ist das metallische Gadolinium. Für dieses fanden URBAIN, TROMBE und WEISS $\mu_{\text{ferro}} = 7,15$, $\mu_{\text{para}} = 7,95$ Magnetonen. Da das Gd^{3+} -Ion ein Gesamtspinmoment S von $7/2 \cdot h/2\pi$ besitzt, so berechnen sich $\mu_{\text{ferro}} = 7,0$ und $\mu_{\text{para}} = 7,94$ Magnetonen, also mit dem experimentellen Befunde sehr gut übereinstimmende Werte.

sind in Fig. 9 zusammengestellt. Darin ist auch das Europium mit aufgenommen worden, auf das wir weiter unten zurückkommen werden. Es ergibt sich für die Θ -Werte ein Maximum beim Gd¹⁾ und nach der Seite des Europiums ein schroffer, nach den Elementen höherer Ordnungszahl zu ein flacherer Abfall.

Daß unterhalb der CURIE-Temperatur der vollständige ferromagnetische Zustand nicht erreicht wird, erkennt man bereits aus Fig. 8. Diese zeigt, daß sich der Verlauf der $1/\chi$ - T -Kurve bei tiefen Temperaturen zwar sprunghaft ändert, daß sich aber dabei die Suszeptibilitäten noch in mäßigen Grenzen halten. Lägen wirklich ferromagnetische Stoffe vor, so würden in unserem Maßstabe die $1/\chi$ -Werte mit der Abszisse zusammenfallen. Ferner müßten die den ferromagnetischen Substanzen im Sättigungsgebiet zukommenden χ -Werte den Meßfeldstärken angenähert umgekehrt proportional sein. Wie Tabelle 11 zeigt, ist dies auch nicht angenähert der Fall. Es wird notwendig sein, das Verhalten dieser Elemente bei hohen Feldstärken zu untersuchen, damit man entscheiden kann, ob diese hier gefundenen Erscheinungen darauf zurückzuführen sind, daß es sich um Ferromagnetika mit einer sehr flachen J - H -Kurve²⁾ handelt oder ob die Suszeptibilitäten bei sehr hohen Feldstärken einem Grenzwert zustreben. Im letzteren Falle würden ganz neuartige Erscheinungen vorliegen.

Man könnte einwenden, daß die bei den Nachbarelementen des Gadoliniums beobachteten Erscheinungen alle darauf zurückzuführen seien, daß die Präparate Gd-haltig sind. Diese Annahme ist zwar nicht mit völliger Sicherheit zu entkräften. Wir werden sie dadurch zu entscheiden versuchen, daß wir möglichst hochgereinigte Erden verschiedener Herkunft untersuchen und prüfen, ob wir stets dieselben Θ -Werte finden. Schon jetzt läßt sich aber sagen, daß viel gegen die Annahme einer Verunreinigung durch Gd spricht. Einmal bilden benachbarte seltene Erden Mischkristalle miteinander, und man weiß aus dem Verhalten des Eisens und anderer ferromagnetischer Elemente, daß Mischkristalle mit einem nichtferromagnetischen Metall als Grundsubstanz nicht ferromagnetisch sind. Ferner waren die von uns untersuchten Präparate von sehr verschiedener Reinheit. Das Terbium z. B. dürfte mindestens 5% Gadolinium enthalten, während unser Dysprosium bestimmt sehr viel weniger enthielt. Trotzdem ist der Abfall der Werte vom Gadolinium zum Dysprosium ganz gleichmäßig.

Ein besonders eigenartiges magnetisches Verhalten liegt beim Europium vor. Dieses zeigt nach der $1/\chi$ - T -Kurve im paramagnetischen Gebiete nur einen verhältnismäßig niedrigen Θ -Wert (+ 15° absolut), dagegen finden sich schon

¹⁾ Auch bei den ferromagnetischen Gliedern der Übergangselemente findet man ein ähnliches Verhalten. Hier besitzt das Co eine wesentlich höhere CURIE-Temperatur (1130°C) als das Fe (680°) und das Ni (370°).

²⁾ J = Magnetisierungsintensität, H = Feldstärke.

unterhalb 150° absolut deutliche Abweichungen von geradlinigen Verlauf der $1/\chi$ - T -Kurve und gleichzeitig damit Feldstärkenabhängigkeit (vgl. Fig. 10). Es erscheint uns auch hier kaum wahrscheinlich, daß dieser Abfall auf irgendeine Verunreinigung zurückzuführen ist. Jedoch sind noch genauere Untersuchungen erforderlich.

Das bei den Metallen der Yttererden beobachtete magnetische Verhalten scheint uns von besonderem Interesse für die Theorie des Ferromagnetismus. Für das Zustandekommen von Ferro-

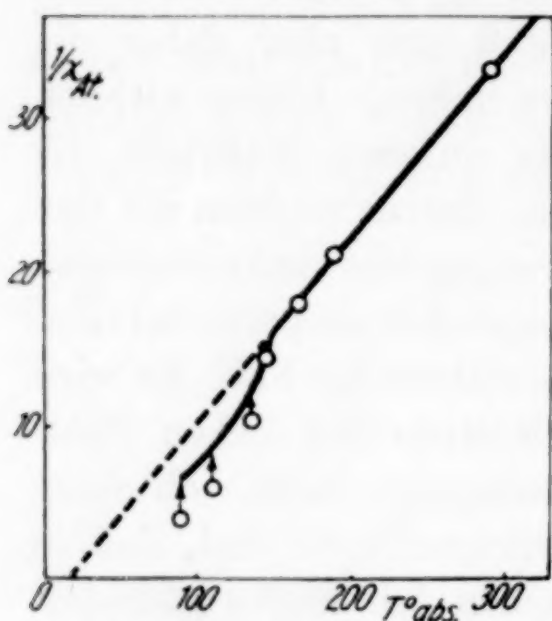


Fig. 10. $1/\chi_{At.}$ - T -Kurve für Eu-Metall

magnetismus sah man bisher zwei Bedingungen als besonders wesentlich an¹⁾:

a) Es muß eine unabgeschlossene Schale mit hoher Nebenquantenzahl vorliegen.

b) Der Gitterabstand muß groß sein gegenüber dem Radius dieser Schale.

Beide Bedingungen sind bei allen Lanthaniden mit Ausnahme von La, Yb und Cp erfüllt; die 4f-Elektronenschale ist unabgeschlossen, der Radius dieser Schale ist klein gegenüber den Atomabständen. Trotzdem ist nur ein einziges Element wirklich ferromagnetisch,

nämlich das in der Mitte der Reihe stehende Gadolinium. Es ist also offenbar notwendig, daß die Zahl der für Atombindungen mit parallelem Spin zur Verfügung stehenden Elektronen der unabgeschlossenen Schale einen ganz bestimmten Wert hat, der irgendwie mit der Zahl der Gitternachbarn in gesetzmäßiger Beziehung steht. Merkwürdig ist dabei, daß zwischen den 7 ferromagnetisch wirksamen Elektronen des Gadolinium-Ions und der Zahl der Nachbaratome, die ja 12 beträgt, kein einfacher zahlenmäßiger Zusammenhang besteht.

Sehr interessant ist fernerhin das Europium. Die in ihm vorhandenen 2-wertigen Ionen besitzen ja die gleiche Elektronenkonfiguration wie die im metallischen Gd enthaltenen 3-wertigen Gd-Ionen. Trotzdem zeigt Eu im Gegensatz zum ferromagnetischen Gd höchstens ganz schwache Andeutungen von Ferromagnetismus. Der Unterschied liegt offenbar in zwei Dingen begründet:

a) Die Zahl der Nachbarn ist hier nicht 12, sondern 8; das Verhältnis der Zahl der 4f-Elektronen zu der der Gitternachbarn ist also anders.

¹⁾ Vgl. W. KLEMM, Magnetochemie. Leipzig 1936, S. 134.

b) Die Atomabstände sind wesentlich größer. Infolgedessen dürfte die zum Ferromagnetismus führende Austauschenergie sehr viel schwächer sein.

Es wäre sehr interessant, wenn es gelänge, Eu-Metall mit kubisch-flächenzentriertem Gitter darzustellen, da dann die Zahl der Nachbaratome ebenso groß würde wie beim hexagonalen Gadolinium; unterscheiden würden sich dann nur die Abstände. Ferner wollen wir Eu-haltige Mischkristalle untersuchen, sowohl solche mit Gd, als auch solche mit Sm und Nd.

3. Die Ionenmomente der seltenen Erdmetalle

Zur Ermittlung der Ionenmomente und damit der Ionenladungen in den Metallen, die in Zusammenhang mit der Atomvolumenkurve besonders wichtig sind, betrachten wir die Elemente Lanthan bis Samarium, bei denen ferromagnetische Erscheinungen überhaupt nicht auftreten, getrennt von denen der Yttererden.

a) Lanthan bis Samarium. Für Lanthan-Metall mit La^{3+} -Ionen sollte man unmagnetisches Verhalten erwarten. In der Tat findet man auch nur einen sehr geringen Paramagnetismus.

Für das Cer hatten wir aus der Atomvolumenkurve geschlossen, daß sowohl 3- als auch 4-wertige Ionen vorliegen. Diese Annahme ist magnetisch leicht zu prüfen, da das Ce^{4+} -Ion kein magnetisches Moment besitzt, während dem Ce^{3+} -Ion ein Moment von 2,56 Magnetonen zukommt. Berechnet man nach der Formel $\mu_{\text{eff.}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{At.}} \cdot T}$ die effektiven Momente für Ce-Metall, so erhält man folgende Werte:

$$90^\circ \text{ abs.: } \mu_{\text{eff.}} = 1,80$$

$$195^\circ \text{ abs.: } \mu_{\text{eff.}} = 2,23$$

$$291^\circ \text{ abs.: } \mu_{\text{eff.}} = 2,34,$$

d. h. in der Tat Momente, die zwischen den beiden Grenzwerten liegen. Die Werte nähern sich um so mehr denen des Ce^{3+} , je höher die Temperatur ist. Berechnet man nach der Mischungsregel — was sicher nur in erster Annäherung zulässig ist — aus den gefundenen Suszeptibilitäten das Verhältnis von Ce^{4+} - zu Ce^{3+} -Ionen, so findet man: Bei 90° liegen beide Ladungsstufen zu etwa gleichen Anteilen vor, bei 195° beträgt die Zahl der Ce^{3+} -Ionen 70%, bei Zimmertemperatur 84%.

Beim Praseodym scheinen auf den ersten Blick die Verhältnisse sehr viel einfacher zu sein, weil das effektive Moment unabhängig von der Temperatur ist. Jedoch liegt gerade hier ein vorläufig noch

gänzlich unverständliches Verhalten vor; denn der für das effektive Moment gefundene Wert (3,22 Magnetonen) ist sehr viel niedriger als der für Pr^{3+} -Ionen berechnete (3,61 Magnetonen). Eine in entsprechender Weise wie beim Cer durchgeführte Berechnung würde zu dem Schlusse führen, daß hier unabhängig von der Temperatur ein Gemisch von praktisch gleichen Mengen Pr^{3+} - und Pr^{4+} -Ionen vorliegt. Dieser Befund widerspricht allen chemischen Erfahrungen; denn Praseodym hat viel weniger Neigung, 4-wertig aufzutreten, als Cer. Es ist ferner mit dem Verlauf der Atomvolumenkurve im Widerspruch; nach den Gitterabständen kann höchstens ein ganz geringer Anteil an Pr^{4+} -Ionen vorhanden sein. Schließlich wäre unverständlich, daß ein solches Gleichgewicht temperaturunabhängig sein sollte. Es ist zur Zeit noch nicht zu übersehen, durch welche Einflüsse das eigenartige magnetische Verhalten des Praseodyms bestimmt ist¹⁾.

Sehr klar liegen die Verhältnisse dagegen beim Neodym. Das effektive Moment beträgt hier 3,49 Magnetonen bei 90° abs., 3,53 bei 195° und 3,56 bei 293° abs. Es ist also sehr wenig temperaturabhängig und entspricht recht gut dem theoretisch berechneten Wert für das Nd^{3+} -Ion (3,66). Allerdings ist hier der Schluß vom Moment auf die Ionenladung nicht eindeutig, denn für Nd^{4+} berechnet sich praktisch das gleiche Moment (3,62 Magnetonen). Sicher auszuschließen ist auf Grund der magnetischen Messung nur das 2-wertige Ion mit 2,8 Magnetonen. In diesem Falle ergibt sich aber die 3-Wertigkeit der in das Elektronengas eingebetteten Nd-Ionen eindeutig aus der Atomvolumenkurve.

Ob es richtig ist, das Samarium schon bei dieser Gruppe zu besprechen, oder ob es zu der folgenden gehört, sei dahingestellt. Die bei 90° abs. gefundene Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität weist eigentlich mehr auf einen Anschluß an die Yttererden hin. Wir möchten dieses Element aber doch schon hier betrachten, da bei ihm die Verhältnisse in magnetischer Beziehung besonders verwickelt liegen. Die theoretisch berechneten Momente sowohl von Sm^{3+} wie von Sm^{2+} sind nämlich temperaturabhängig. Die zur Zeit wahrscheinlichsten $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte sind in der nachstehenden Zusammen-

¹⁾ Da wir mit der Möglichkeit rechneten, daß der Befund durch den mangelnden Reinheitsgrad unseres Praseodym-Präparates vorgetäuscht sei, haben wir noch ein $(\text{Pr} + 3 \text{ KCl})$ -Gemisch untersucht, das aus einem besonders reinen Präparat hergestellt war, das wir Herrn FERT verdanken. Das Ergebnis bestätigte unsere früheren Messungen.

stellung mit den experimentell ermittelten $\mu_{\text{eff.}}$ -Werten verglichen¹⁾. Man sieht, daß diese $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte zwischen den für die beiden Ionenladungen berechneten Werten liegen. Ermittelt man aus der magnetischen Suszeptibilität den Gehalt an 2-wertigen Ionen, so findet man etwas über 40% bei 90° und etwas über 20% bei 195° und 293° abs. Es liegen die Verhältnisse also ganz ähnlich wie für die 4-wertigen Ionen beim Cer, mit steigender Temperatur wächst auch hier der Gehalt an Ionen mit der normalen 3-Wertigkeit.

T°	$\mu_{\text{theoret. für}}$		$\mu_{\text{eff., gef.}}$
	Sm^{3+}	Sm^{2+}	
90	1,1 ₀	2,2 ₅	1,75
195	1,3 ₅	3,0 ₆	1,85
293	1,5 ₅	3,4 ₀	2,07

b) Europium bis Cassiopeium. Bei der Betrachtung dieser Gruppe vermittelt die Angabe der $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte wegen der ferromagnetischen Erscheinungen kein so klares Bild. Es ist hier besser, die paramagnetischen Momente nach der Formel: $\mu_{\text{para}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Atom}} \cdot (T - \Theta)}$ zu berechnen. Diese sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Aus dieser

Tabelle 12

	Θ -Wert	$\mu_{\text{gef.}}$	$\mu_{\text{ber. für}}$		
			Me^{4+}	Me^{3+}	Me^{2+}
Eu. . . .	+ 15	8,3	1,5 ²⁾	3,4 ²⁾	7,9
Gd. . . .	+ 302	7,8	3,4 ²⁾	7,9	9,7
Tb. . . .	+ 205	(9,0)	7,9	9,7	10,6
Dy. . . .	+ 150	10,9	9,7	10,6	10,6
Ho. . . .	—	—	10,6	10,6	9,6
Er. . . .	+ 40	9,5	10,6	9,6	7,6
Tm. . . .	+ 10	7,6	9,6	7,6	4,5
Yb. . . .	—	0	7,6	4,5	0
Cp. . . .	—	0	4,5	0	>0

Tabelle ersieht man, daß für die Elemente Gadolinium, Erbium, Thulium und Cassiopeium auf Grund der magnetischen Messungen mit Sicherheit auf die Existenz 3-wertiger Ionen geschlossen werden kann. Beim Dysprosium wären nach der magnetischen Untersuchung auch 2-wertige Ionen möglich. Hier liegt der Fall ähnlich wie beim Neodym; die Annahme 2-wertiger Ionen wird durch

¹⁾ Der „experimentelle“ $\mu_{\text{eff.}}$ -Wert für 90° absolut ist durch Extrapolation auf die Feldstärke ∞ erhalten.

²⁾ Für Zimmertemperatur.

das allgemeine chemische Verhalten und die Atomvolumenkurve sicher ausgeschlossen. Ferner beweist das magnetische Verhalten, daß beim Europium und Ytterbium nicht 3-, sondern 2-wertige Ionen vorhanden sind. Beim Yb kann der Gehalt an 3-wertigen Ionen bei 90° abs. höchstens 2%, bei Zimmertemperatur höchstens 3% betragen. Beim Eu findet sich zwar eine kleine Abweichung gegenüber dem theoretisch für 2-wertige Ionen berechneten Wert, jedoch ist diese in Anbetracht des komplizierten magnetischen Verhaltens dieses Elementes ohne Belang.

Beim Terbium hätte man auf Grund der Atomvolumenkurve einen Wert erwartet, der nahe bei dem des 3-wertigen Ions liegt und nur einen geringen Gehalt an 4-wertigen Ionen anzeigt. Der von uns gefundene Wert könnte zu der Annahme verleiten, daß der Gehalt an 4-wertigen Ionen erheblich sei. Bei der geringen Reinheit unseres Präparates halten wir aber vorläufig einen solchen Schluß für unzulässig.

Alles in allem ergibt sich also, daß das aus dem Verlaufe der Atomvolumenkurve abgeleitete Bild über den Aufbau der Metalle der seltenen Erden durch die magnetischen Messungen — mit Ausnahme von Praseodym — ausgezeichnet bestätigt wird. Darüber hinaus vermittelt aber die Betrachtung der magnetischen Momente eine wesentlich genauere Angabe der Mengenverhältnisse, in denen die verschiedenen Ionenladungen vorhanden sind. Ferner geben die ferromagnetischen Erscheinungen Hinweise, in welcher Richtung das grobe Schema: positive Ionen + Elektronengas zu verfeinern ist, um der Wirklichkeit besser zu entsprechen.

Die vorliegende Untersuchung wurde uns dadurch ermöglicht, daß uns die Herren Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. FEIT, Prof. Dr. JANTSCH, Prof. Dr. PRANDTL und Prof. Dr. TOMASCHEK durch Überlassung seltener Erden unterstützten. Wir möchten auch an dieser Stelle für dieses Entgegenkommen danken. Fräulein E. MEHNERT und Herrn BRAUER (Phys. Inst. der T. H. Dresden) sind wir für die röntgenspektroskopische Untersuchung unseres Europiums zu Dank verpflichtet. Ferner unterstützte uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft durch die Überlassung von Apparaten und Geldmitteln, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Metalle aller seltenen Erden (mit Ausnahme von Holmium) durch Reduktion der Erdchloride mit Alkalimetallen hergestellt.

2. An dem so erhaltenen Gemisch von Erdmetall und Alkalichlorid wurden röntgenographische und magnetische Messungen durchgeführt.

3. Die beobachteten Gitterstrukturen entsprechen denjenigen, die nach den in den Nachbargruppen vorhandenen Gesetzmäßigkeiten zu erwarten waren.

4. Die Atomvolumenkurve zeigt ausgeprägte Maxima bei Europium und Ytterbium, flache Minima bei Cer, Praseodym und Terbium.

5. Der aus der Atomvolumenkurve zu ziehende Schluß, daß in einzelnen Metallen der seltenen Erden neben dem Elektronengas nicht nur 3-, sondern auch 2- bzw. 4-wertige Ionen vorkommen, wird durch die magnetischen Messungen bestätigt.

6. Ferromagnetisch ist unter den Metallen der seltenen Erden nur das Gadolinium. Jedoch zeigen auch die benachbarten Elemente Übergangserscheinungen vom Para- zum Ferromagnetismus.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1936.

Über die Abhängigkeit der Durchbruchbeladung von den Eigenschaften der aktiven Kohle

VON ERICH RAHLFS

Mit einer Figur im Text

Die Aufnahme von Gasen und Dämpfen durch aktive Kohle erfolgt durch Oberflächenadsorption und durch Kapillarkondensation. Für Angaben über den Verlauf von Beladungsisothermen wird vielfach die Formel von FRÉUNDLICH:

$$m = a \cdot C^b$$

benutzt, in der m die aufgenommene Menge, C die Konzentration in der Gasphase und a und b Konstanten bedeuten. Dabei gilt der Exponent b im allgemeinen nur für Teilstücke der Isothermen. Die im folgenden angegebenen Werte für b wurden aus den Beladungshöhen für Benzol bei $1/100$ und $1/10$ Dampfsättigung berechnet.

Die Kohlefilter von Gasmasken werden auf Durchbruch beansprucht. Sie sind erschöpft, sobald aus dem hindurchstreichenden Gasgemisch nicht mehr das gesamte Giftgas adsorbiert wird und das ist natürlich der Fall, noch ehe die Kapazität der Kohle bei der vorhandenen Gaskonzentration ganz ausgenutzt ist.

Schnellprüfmethoden für die Bewertung von Gasmaskenkohle sind dieser Beanspruchung angepaßt. Glasröhrchen von bekanntem Querschnitt werden bis zu einer Marke mit Kohle gefüllt. Durch die so erhaltenen Kohlefilter wird Luft geleitet, die eine bestimmte Menge Giftgas enthält. In der filtrierten Luft wird dann durch den Geruch, durch Augenreiz oder durch ein vorgelegtes Reagens festgestellt, wann Durchbruch von Gas erfolgt¹⁾. Die Schutzzeit, also die Zeit, während der das gesamte Giftgas im Kohlefilter zurückgehalten wird, hängt von vielen Faktoren ab, z. B. von den Versuchsbedingungen, vom Wassergehalt der Kohle, von katalytischen Umsetzungen, die das Versuchsgas an der Kohle erleidet, von dem Mittel, das zur Erkennung des Durchbruchs angewandt wird und von den physikalischen Eigenschaften der Kohle. Für den Fall, daß Chlor-

¹⁾ Vgl. z. B. H. ENGELHARD u. W. STILLER, Z. Elektrochem. 40 (1934), 833.

pikrin und trockene Kohle benutzt werden, treten nennenswerte Zersetzungen während der Versuchsdauer nicht auf.

W. MECKLENBURG¹⁾ gab auf Grund der Versuche von P. KUBELKA²⁾ eine Theorie der Schichtenfiltration. Die Schutzzeit eines Kohlefilters ist

$$Z = \frac{1}{v \cdot C_0} (k \cdot Q \cdot L - R) \text{ in Minuten,} \quad (1)$$

wenn v die Liter Gasgemisch in einer Minute, C_0 die Giftgasmenge in 1 Liter und k die Aufnahmekapazität für 1 cm³ Kohle, beides in Kubikzentimeter verflüssigtem Giftgas, Q cm² Querschnitt und L Länge des Filters in Zentimetern und R die im Augenblick des Durchbruchs nicht ausgenutzte Restkapazität in Kubikzentimetern bedeuten. Außer k ist also die nicht ausgenutzte Kapazität in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen und von den Eigenschaften der Kohle zu ermitteln.

Für die Untersuchungen von MECKLENBURG und KUBELKA ist eine bestimmte Aktivkohle benutzt worden. MECKLENBURG nimmt an, daß bei dieser Kohle sämtliche aktive Poren den gleichen Durchmesser besitzen und daß dieser gemeinsame Durchmesser so klein ist, daß die Differenz der Dampfkonzentrationen vor dem Filter und in den Kapillaren der Kohle $C_0 - C'$ praktisch gleich C_0 gesetzt werden kann. Er folgert hieraus, daß sich zu Anfang jedes Durchbruchversuchs eine „arbeitende Schicht“ von der Länge sx ausbildet, die sich in der zweiten Phase des Versuchs in jedem Punkt unverändert durch die Filterschicht hindurchschiebt.

Die „tote Schicht“

$$h = \frac{R}{Q \cdot k} \quad (2)$$

und die Restkapazität sind danach unabhängig von der Höhe des Kohlefilters. Auf Grund dieser Annahmen und der Voraussetzung, daß der eigentliche Adsorptionsvorgang schnell verläuft gegenüber der Diffusion des Gases durch die am Kohlekorn haftende Gasschicht, zeigt MECKLENBURG weiter, wie die Höhe der toten Schicht von den Versuchsbedingungen abhängt.

Die technischen Kohlen besitzen natürlich Poren von jedem denkbaren Durchmesser. In einer Arbeit von P. KUBELKA und M. MÜLLER³⁾ ist über die Zusammenhänge zwischen Verlauf der

¹⁾ W. MECKLENBURG, Z. Elektrochem. 1925, 488 und Koll.-Ztschr. 52 (1930), 88.

²⁾ P. KUBELKA, Dissertation, Prag 1924.

³⁾ P. KUBELKA u. M. MÜLLER, Koll.-Ztschr. 55 (1931), 129; 58 (1932), 189.

Beladungsisothermen und Anteil der verschiedenen Porendurchmesser berichtet. Für diese Kohlen darf man nicht die Differenz der Dampfkonzentration $C_0 - C'$ gleich C_0 setzen. Dies gilt vielmehr nur für den Beginn jedes Versuchs, während die Differenz im weiteren Verlauf kleiner wird. Die Folge davon ist, daß die Höhe der toten Schicht und die Restkapazität mit der Länge des benutzten Filters wachsen. Sie erreichen jedoch bald, wie die in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuche von KUBELKA zeigen, einen Grenzwert:

Tabelle 1

Z und h in Abhängigkeit von der Länge der filtrierenden Schicht nach KUBELKA

cm L	Minuten Z	cm h	cm L	Minuten Z	cm h
200	52	35	50	6	31
150	34	32	40	2,5	32
125	30	30	30	0,5	38
110	22	40	25	0,3	24
80	13	39	20	0,1	17

Die Beladung erfolgt nun nicht mehr in zwei scharf voneinander getrennten Phasen. Während die ersten Schichten des Filters noch Gas aufnehmen, findet schon ein Fortschreiten der arbeitenden Schicht statt, etwa so, wie es von N. SCHILOW, L. LEPIN und S. WOSNESSENSKY¹⁾ beschrieben wurde.

Im folgenden wurde nun der Versuch unternommen, zu ermitteln, welchen Einfluß die physikalischen Eigenschaften der Aktivkohlen auf die Höhe der toten Schicht, bzw. auf die Restkapazität haben. Es wurden daher Kohlen untersucht, die sich möglichst stark durch das Schüttgewicht, durch die Höhe der Kapazität und durch den Verlauf der Beladungsisotherme voneinander unterscheiden.

Da die Höhe der toten Schicht der äußeren Oberfläche der Kohle umgekehrt proportional ist, war es wichtig, diese für alle Versuche zu kennen. Das wurde dadurch erschwert, daß die verschiedenen Kohlesorten z. T. als zylindrische Formlinge und z. T. als unregelmäßige Bruchstücke vorlagen. Es zeigte sich jedoch, daß als Maß für die äußere Oberfläche mit genügender Genauigkeit der Druckverlust benutzt werden kann, den der Gasstrom beim Passieren des Filters erleidet. Wenn dieser Druckverlust W der äußeren Oberfläche proportional ist, muß

$$R = \frac{\text{konst.}}{W} \quad (3)$$

¹⁾ N. SCHILOW, L. LEPIN u. S. WOSNESSENSKY, Koll.-Ztschr. 49 (1929), 288.

sein. In Tabelle 2 ist eine Reihe von Versuchen wiedergegeben, in der jede Kohlesorte in zwei verschiedenen Korngrößen zur Prüfung gelangte.

Tabelle 2

Bezeichnung	W mm Wassersäule	cm ³ Chlorpikrin Durchbruch	Gleichgew.	R cm ³	R · W
9	145	3,94	6,28	2,34	340
	215	4,57		1,71	368
20	145	3,28	5,83	2,55	370
	265	4,43		1,40	372
13	180	3,94	6,05	2,11	380
	216	4,40		1,65	356
33	141	2,83	5,26	2,43	343
	228	3,63		1,63	372

Für diese und die folgenden Versuche wurde ein Glasröhrchen von 2 cm² Querschnitt in immer gleicher Weise bis zu einer Höhe von 12,5 cm mit Kohle gefüllt. Dann wurde bei 18° C ein Luftstrom von 5 Liter in der Minute, der zu $\frac{1}{4}$ mit Chlorpikrin gesättigt war, durch das Kohlefilter geleitet, dem dadurch in der Minute 0,2 g Chlorpikrin, entsprechend 0,121 cm³ in verflüssigtem Zustande zugeführt wurden. Der Nachweis des Durchbruchs geschah mit angefeuchtetem Jodkali-Stärkepapier nach Zersetzen des Chlorpikrins durch Erhitzung des Gasgemisches hinter dem Kohlefilter. Durch Wägung wurde ermittelt, wieviel Chlorpikrin beim Durchbruch und dann bei der Gleichgewichtsbeladung durch das Kohlefilter aufgenommen waren. Die Differenz war die im Augenblick des Durchbruchs nicht ausgenutzte Restkapazität.

Nun wurde die Restkapazität für einige Kohlen mit möglichst verschiedenen Eigenschaften bestimmt. Es gelangten dabei nur solche Kohlefilter zur Prüfung, bei denen der Druckverlust zwischen 230 und 240 mm Wassersäule lag und die eingefüllte Kohlenmenge zwischen 24,5 und 24,7 cm³, bezogen auf Schüttgewichtsbestimmungen mit einem Meßzylinder, der bei einem Durchmesser von 2,8 cm 100 cm³ faßte. Es war also nach Möglichkeit dafür gesorgt, daß die äußere Oberfläche bei allen Versuchen gleich war.

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3. Sie lassen erkennen, daß überaus einfache Beziehungen bestehen. Die beim Durchbruch nicht ausgenutzte Restkapazität ist in allen Fällen gleich groß. Die Höhe der toten Schicht ist also der Kapazität für Chlorpikrin bei der benutzten Dampfkonzentration umgekehrt proportional, unabhängig vom Schüttgewicht und vom Verlauf der Beladungsisothermen.

Tabelle 3

Bezeichnung	<i>b</i>	Schütt-Gew. g/100 cm ³	cm ³ Chlorpikrin		<i>R</i> cm ³
			Durchbruch	Gleichgew.	
32	0,08	45,0	3,63	5,20	1,57
32	—	—	3,82	5,30	1,48
30	0,11	45,0	3,80	5,30	1,50
22	0,20	50,0	4,18	5,80	1,62
16	0,21	49,0	4,36	5,95	1,59
18	0,22	49,0	4,45	5,95	1,50
33	0,22	44,5	3,52	5,10	1,58
13	0,23	47,0	4,61	6,05	1,44
59	—	39,6	2,76	4,31	1,55
60	—	32,5	3,44	4,92	1,48
17	0,26	48,0	4,32	5,97	1,65
14	0,27	47,5	4,41	6,01	1,60
14	—	—	4,30	5,82	1,52

Die beiden zuerst angeführten Kohlesorten mit den flachen Beladungsisothermen — *b*-Werte 0,08 und 0,11 — weisen wohl eine etwas geringere Restkapazität auf als die beiden letzten mit den steileren Isothermen. Diese Abweichungen liegen jedoch innerhalb der Fehlergrenzen. Die Mittelwerte für diese beiden äußersten Kohlegruppen betragen 1,52 bzw. 1,56 cm³, während das gesamte Mittel bei 1,55 cm³ liegt.

Dieses Ergebnis konnte an einem umfangreichen Versuchsmaterial nachgeprüft werden. In den letzten Jahren ist im hiesigen Laboratorium an aktiven Kornkohlen verschiedenster Herkunft und für ganz unterschiedliche Verwendungszwecke bestimmt, die Aufnahmekapazität für Benzol ermittelt worden. Da für eine Reihe dieser Kohlen die Schutzzeit gegen Chlorpikrin bekannt war und diese für andere leicht bestimmt werden konnte, wurde versucht, die Durchbruchbeladung aus der Gleichgewichtsbeladung unter Zugrundelegung der beschriebenen Ergebnisse zu berechnen.

Die Bestimmung der Schutzzeiten war unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden, also mit einem Gasgemisch, das dem Filter in der Minute 0,121 cm³ flüssiges Chlorpikrin zuführte. Da die Füllung der Proberöhrchen auch hier um 24,6 cm³ schwankte, und der Luftwiderstand im Mittel bei 235 mm Wassersäule lag, wurde Formel 1 zu:

$$\left. \begin{aligned} Z &= \frac{1}{0,121} \cdot (k \cdot 24,6 - 1,55) \\ Z &= 203 k - 12,8 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

In Tabelle 4 sind noch einige Versuche wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß die Aufnahmekapazität für Chlorpikrin und für Benzol bei $\frac{1}{4}$ Dampfsättigung bei 18° C praktisch dieselbe ist.

Tabelle 4

Kohlesorte	Benzol 100 k	Chlorpikrin 100 k	Kohlesorte	Benzol 100 k	Chlorpikrin 100 k
13	24,6	24,6	22	23,0	23,6
14	24,5	24,4	30	21,7	21,5
16	24,1	24,2	32	21,6	21,3
17	23,9	24,2	33	21,4	20,7
18	23,8	24,2			

In Tabelle 5 sind die durch Versuche bestimmten Daten für die Schüttgewichte, die Kapazitäten für Benzol bei $\frac{1}{4}$ Dampfsättigung die Exponenten der Gleichung von FREUNDLICH und schließlich die Schutzzeiten gegen Chlorpikrin neben den nach Formel 4 errechneten Schutzzeiten zusammengestellt. In der Figur werden

Tabelle 5

Bezeichnung	Schütt- Gewicht g/100 cm ³	b	100 k in cm ³	Schutzzeit	
				gef. in Minuten	ber.
1	45,0	0,11	28,6	47	45,3
2	41,5	0,24	27,0	42	42,1
3	41,5	0,25	26,2	40,5	40,4
4	35,5	0,29	26,1	37	40,3
5	34,5	0,27	26,0	39,5	40,2
6	38,5	0,24	26,0	39,5	40,2
7	41,0	0,28	25,8	37	39,7
8	41,5	0,30	25,6	39	39,3
9	38,5	0,33	25,5	38,5	38,1
10	44,5	0,22	25,4	38	38,8
11	44,5	0,23	25,1	38,4	38,2
12	46,5	0,23	25,0	36,3	38,0
13	47,0	0,23	24,6	38,0	37,2
14	47,5	0,27	24,5	36,5	37,1
15	46,5	0,23	24,4	35,5	36,9
16	49,0	0,21	24,1	36	36,2
17	48,0	0,26	23,9	35,5	35,8
18	49,0	0,22	23,8	36,5	35,6
19	44,0	0,29	23,8	35	35,6
20	41,0	0,32	23,7	36	35,4
21	41,0	0,32	23,2	35,5	34,4
22	50,0	0,20	23,0	34,5	34,0
23	46,0	0,30	22,9	33	33,8
24	29,5	0,32	22,8	33,5	33,6
25	39,5	0,32	22,8	33	33,6
26	50,0	0,22	22,7	32	33,3
27	48,0	0,23	22,4	33	32,8
28	40,5	0,25	22,4	32	32,8
29	47,0	0,25	22,2	32,5	32,3
30	45,0	0,10	21,7	32,0	31,3
31	45,0	0,11	21,7	32	31,3
32	45,0	0,08	21,6	31,5	31,1
33	44,5	0,22	21,4	30	30,8
34	33,5	0,24	21,3	30,5	30,5

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bezeichnung	Schütt- Gewicht g/100 cm ³	b	100 k in cm ³	Schutzzeit	
				gef. in Minuten	ber. in Minuten
35	36,5	0,35	20,9	30,5	29,7
36	35,5	0,24	20,9	29,5	29,7
37	42,0	0,23	20,8	29	29,5
38	43,5	0,23	20,7	29	29,3
39	55,0	0,21	20,6	28,5	29,1
40	36,5	0,22	20,4	29	28,7
41	36,0	0,22	20,4	28	28,7
42	37,5	0,23	20,2	29	28,3
43	36,5	0,22	20,2	28,5	28,3
44	43,5	0,28	20,1	28,5	28,0
45	46,0	0,26	19,9	27,5	27,7
46	55,5	0,20	19,6	28	27,0
47	40,5	0,24	19,0	25	25,9
48	39,0	0,21	18,9	25,5	25,6
49	38,5	0,26	18,8	27	25,4
50	52,5	0,23	18,8	25,5	25,4
51	39,5	0,26	18,5	26	24,8
52	46,0	0,20	17,4	23	22,6
53	40,0	0,23	17,1	22	22,0
54	56,7	0,18	17,0	20,4	21,8
55	38,0	0,25	16,9	22	21,6
56	39,0	0,19	16,9	19,5	21,8
57	52,0	0,19	16,6	19,5	21,0

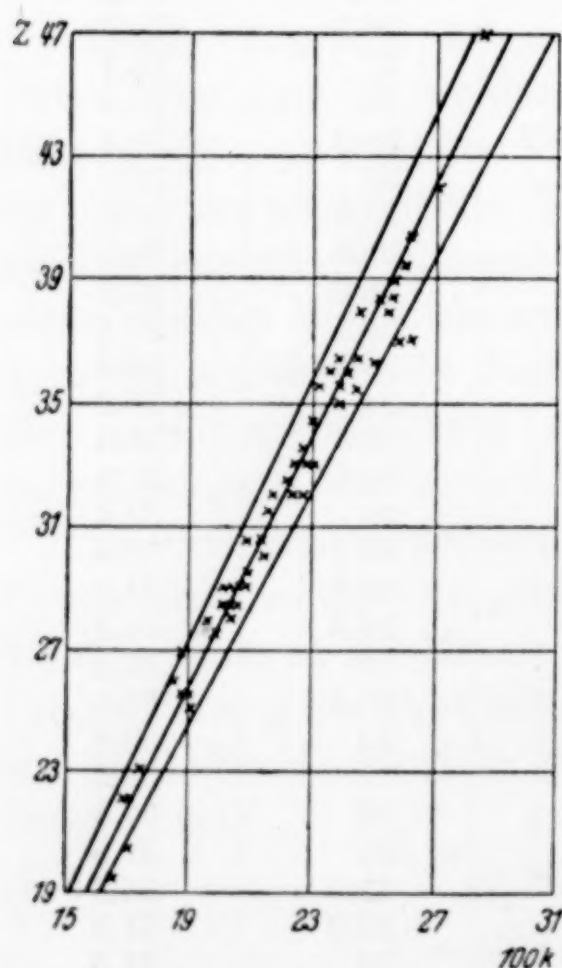


Fig. 1. Vergleich von Minuten Schutzzeit mit cm³ Beladungskapazität

die Kapazität für Benzol und die Schutzzeit miteinander verglichen. Die mittlere Gerade entspricht der Formel 4. Die beiden anderen Linien geben die mutmaßliche Fehlergrenze mit $\pm 5\%$ an, die sich daraus ergibt, daß die Bestimmung der Schutzzeit mit einem Fehler von etwa $\pm 3\%$ behaftet ist und die des Schüttgewichtes mit einem Fehler von etwa $\pm 1\%$, wozu noch Fehler bei der Kapazitätsbestimmung kommen, die allerdings kleiner sind und noch geringe Abweichungen des Luftwiderstandes der benutzten Filter.

Die angegebene Fehlergrenze wird nur in ganz wenigen Fällen überschritten. Das Vorhandensein dieser Abweichungen ist leicht daraus zu erklären, daß der Druckverlust im

Kohlefilter kein exaktes Maß für die äußere Oberfläche der Kohle ist.

Zur weiteren Nachprüfung wurden unter Beibehaltung der übrigen Versuchsbedingungen die Chlorpikrinkonzentrationen geändert, und zwar betrugen diese für 2 Versuchsreihen 69,4 mg und 24 mg Chlorpikrin im Liter. Für diese Konzentrationen wurden die Restkapazitäten zu 1,65 und 1,41 cm³ bestimmt. Die Aufnahmekapazität wurde mit Chlorpikrin gemessen. Auch für diese beiden Reihen ist die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Schutzzeiten gut.

Tabelle 6

69,4 mg Chlorpikrin im Liter; $Z = 117 k - 7,9$

Bezeichnung	b	100 k in cm ³	Schutzzeiten	
			gef.	ber.
			in Minuten	
61	0,25	22,8	19,2	18,8
62	0,26	23,0	19,6	19,1
13	0,23	25,2	21,3	21,6
16	0,21	24,5	20,5	20,8
31	0,11	21,9	17,3	17,7

Tabelle 7

24 mg Chlorpikrin im Liter; $Z = 338 k - 19,4$

Bezeichnung	b	100 k in cm ³	Schutzzeiten	
			gef.	ber.
			in Minuten	
61	0,25	21,1	53,5	52,0
62	0,26	21,3	53,7	52,6
13	0,23	23,8	60,5	61,1
16	0,21	23,1	59,0	58,6
31	0,11	20,0	47,8	48,1

Bei dem Versuch, die Abhängigkeit der Durchbruchbeladung von den Eigenschaften der Aktivkohlen zu ermitteln, ergab sich, daß die im Augenblick des Durchbruchs nicht ausgenutzte Restkapazität für gleichbleibende Versuchsbedingungen eine Konstante ist, die innerhalb der Versuchsfehler nicht durch die Kapazität der Kohle, durch ihr Schüttgewicht oder durch den Verlauf ihrer Beladungsisothermen beeinflußt wird. Die Höhe der toten Schicht ist daher der Kapazität umgekehrt und die Reaktionsgeschwindigkeit der Kapazität direkt proportional.

Nun wird die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt durch: die Diffusion des Gases durch die am Kohlekorn haftende Gasschicht,

durch den eigentlichen Adsorptionsvorgang und durch eine nachträgliche Verteilung des Aufgenommenen im Kohlekorn. Dabei wird die Adsorption selbst sehr schnell verlaufen, gegenüber den anderen beiden Vorgängen, so daß diese die Geschwindigkeit der Reaktion regeln.

Der Transport des bei der Adsorption verflüssigten Gases wird mit Hilfe der Kapillaren vor sich gehen, etwa so, daß es sich gemäß den Kapillarkräften in dem System der kommunizierenden Röhren, das die Kapillaren eines Kohlekornes insgesamt bilden, verteilt. Daher wird die Geschwindigkeit dieser Verteilung der für das Durchfließen zur Verfügung stehenden Summe der Kapillarquerschnitte proportional sein. Da diese der Kapazität bei der angewandten Gaskonzentration proportional ist, ist es verständlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Kapazität wächst.

Die Geschwindigkeit der Verteilung im Kohlekorn muß weiter vom mittleren Durchmesser der Kapillaren, also auch vom Verlauf der Beladungsisothermen abhängen, und zwar muß die Verteilung um so langsamer vor sich gehen, je enger die Kapillaren sind, je flacher also die Isotherme verläuft. Andererseits wird das Druckgefälle zwischen den Dampfdrücken außerhalb und innerhalb der Kohlekörner und damit auch die Diffusionsgeschwindigkeit zur Oberfläche der Kohle um so größer, je flacher der Verlauf der Beladungsisothermen ist. Es scheint, daß diese beiden Einflüsse sich nahezu ausgleichen, und daß aus diesem Grunde eine Abhängigkeit der Schutzzeit bzw. der Restkapazität vom Verlauf der Beladungsisothermen nicht gefunden werden konnte.

Die angeführten Gründe bedingen, daß für den Fall der Desorption eine sehr große Abhängigkeit vom Verlauf der Beladungsisothermen zu erwarten ist, da die genannten Wirkungen sich dann addieren. Diese starke Abhängigkeit wurde tatsächlich beobachtet.

Es wurden Durchbruchbeladungen an einer großen Zahl von Aktivkohlen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß die nicht ausgenutzte Restkapazität nur von den Versuchsbedingungen und innerhalb der Versuchsfehler nicht von den Eigenschaften der Kohle abhängt.

Leverkusen, I. G. Farbenindustrie A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1936.

Die Analyse der Fluoride

Von F. SPECHT

Seit etwa zehn Jahren hat sich für die Bestimmung des Fluors in Fluoriden die Methode von STARCK-HAWLEY¹⁾ eingeführt, die jetzt wohl allgemein angewandt wird. Sie wurde in unserem Laboratorium nachgeprüft und modifiziert und ist so die grundlegende Methode für Fluorbestimmungen geworden. Bei ihrer Anwendung fallen wir jetzt Bleichlorofluorid in neutraler Lösung bei 60° C und waschen mit bleichchlorofluoridhaltigem Wasser aus. Dann lautet die Vorschrift für die Fluorbestimmung, z. B. im Kryolith, wie folgt:

0,5 g der feinst gepulverten Substanz + 1,5 g Quarz (aus Bergkristall) + 5 g Kaliumnatriumcarbonat werden im Platintiegel gut gemischt und bei aufgelegtem Deckel zunächst mit kleiner, dann mit voller Bunsenflamme bei Rotglut erhitzt und zum Schmelzen gebracht. Der Aufschluß ist beendet, wenn die Kohlensäureentwicklung aufhört (nach etwa 15 Minuten); der Schmelzfluß braucht nicht klar zu sein. Die Schmelze bringt man nach dem Erkalten in ein 500 cm³-Becherglas, löst sie durch Umschütteln mit warmem Wasser, bis sie vollständig zerfallen ist und feste Teilchen nicht mehr vorhanden sind, was meistens nach einer Viertelstunde geschehen ist. Man unterstützt diesen Vorgang durch Zerdrücken mit einem abgeplatteten Glasstab. Der vollkommene Zerfall der Schmelze soll längstens nach 2—3 Stunden beendet sein, weil bei wesentlich längerer Dauer Rückbildung stattfinden kann. Alsdann wird alles, Lösung und Suspension, in einen 500 cm³-Meßkolben gespült, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, durch Schütteln gemischt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas filtriert. Die ersten Anteile des Filtrats gießt man am besten wieder zurück.

Fällung: Von dem absolut klaren Filtrat gibt man 200 cm³ = 0,2 g Substanz in ein 800 cm³-Becherglas, versetzt mit einigen Tropfen Methylorangelösung, sowie mit 10 cm³ n-Salzsäure

¹⁾ G. STARCK-HAWLEY, Z. anorg. u. allg. Chem. 70 (1911), 173 und LUNGBERL II, 1; 8. Aufl., 679.

und neutralisiert dann mit 2 n-Salpetersäure bis zum Umschlag in Rot. Man erhitzt jetzt mit eingesenktem Thermometer auf 60—65° C und fällt bei dieser Temperatur das Fluor durch Zusatz von 40 cm³ einer klar filtrierten 10%igen Bleiacetatlösung, welche 1% freie Essigsäure enthält. Der PbClF-Niederschlag setzt sich bald ab, immerhin läßt man am besten bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Alsdann filtriert man durch einen Asbest-Goochtiiegel (auch durch einen Goochtiiegel, mit passendem Filtrierpapier belegt), bringt den Niederschlag unter Zuhilfenahme eines Gummiwischers mit dem Waschwasser (kalt gesättigte Lösung von PbClF) quantitativ in den Goochtiiegel und wäscht mit dem Waschwasser nach. Der im Goochtiiegel gesammelte Niederschlag und der Asbest werden darauf möglichst trocken gesaugt.

Titration: Der trocken gesaugte Niederschlag samt Asbest werden mit Hilfe eines Platinspatels in ein Becherglas von etwa 250 cm³ gebracht und die letzten Reste aus dem Goochtiiegel durch Abspritzen mit Wasser unter Zuhilfenahme eines Stückchen Filtrierpapiers hinzugegeben. Die Flüssigkeit im Becherglas soll jetzt etwa 100 cm³ betragen. Dazu setzt man 20 cm³ Salpetersäure von etwa 60% und löst den Niederschlag durch Umrühren mit einem Glasstab, event. unter schwachem Erwärmen. Man kann deutlich beobachten, wie der PbClF-Niederschlag sich von dem mehr schwebenden Asbest trennt, sich zu Boden setzt und bald in Lösung geht. Nachdem die Lösung vollendet ist, filtriert man in einen 500 cm³-Meßkolben, wäscht mit heißem Wasser gut aus, setzt nach dem Erkalten 70 cm³ n/10-AgNO₃ zu, bringt durch kräftiges Umschwenken das Chlorsilber zum Zusammenballen, füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt durch Schütteln und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas. Von dem klaren Filtrat versetzt man in einem Becherglas 250 cm³ = 0,1 g Substanz = 35 cm³ n/10-AgNO₃ mit 5 cm³ einer gesättigten Ferriammonsulfatlösung und titriert den Überschuß an n/10-AgNO₃ mit n/10-NH₄CNS zurück. Der Endpunkt ist bei dieser Arbeitsweise mit einem Tropfen n/10-Lösung scharf zu erkennen.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/10-AgNO}_3 = 0,0019 \text{ g Fluor.}$$

Reagenzien: 1. 2 n-Salpetersäure: 140 cm³ konzentrierte Salpetersäure werden mit Wasser auf 1000 cm³ verdünnt.

2. Bleiacetatlösung: 100 g Bleiacetat, 890 cm³ Wasser und 10 g Eisessig.

3. Waschwasser: Man löst 11,053 g NaF in Wasser und verdünnt die Lösung auf 1000 cm³. Diese Lösung, die zur Kontrolle der Fluorbestimmung verwandt wurde, enthält 0,005 g F im Kubikzentimeter. 20 cm³ dieser Lösung versetzt man entsprechend der vorliegenden Methode mit 100 cm³ Wasser, 100 cm³ n/10-HCl und 2 g Kaliumnatriumcarbonat, neutralisiert mit 2 n-Salpetersäure usw. und dekantiert etwa 5mal mit reinem Wasser. Alsdann schüttelt man den Niederschlag in einem Kolben mit destilliertem Wasser und filtriert. Das Waschwasser ist nicht unbegrenzt haltbar.

4. 25%ige Salpetersäure erhält man, indem man 280 cm³ konzentrierte Salpetersäure auf 1000 cm³ verdünnt.

5. Man bereitet durch Auflösen von etwa 200 g Ferriammonsulfat in 300 cm³ kaltem Wasser eine gesättigte Lösung und gibt etwa 50 cm³ konzentrierte Salpetersäure hinzu.

Die Analysen gaben so ausgeführt gute Übereinstimmung. Bei einem Fluorgehalt von etwa 53% in einem Kryolith des Handels wurden Differenzen von 0,1—0,3% F erhalten.

Die STARCK-HAWLEY'sche Methode ist die Standardmethode geworden, und in der technisch-analytischen Arbeit kehrt diese Ausführung in den Fällen wieder, wo neben Bleichlorofluorid keine anderen Bleiverbindungen wie Bleisulfat, -chromat und -phosphat mitgefällt werden. Wohl verlangen die Fluoride verschiedene Vorbehandlungen, wohl müssen sie verschieden in Lösung gebracht, d. h. aufgeschlossen werden, aber man versucht immer wieder, die elegante Bleichlorofluoridfällung und die Titration anzuwenden. So z. B. beim Kryolith und Fluoriden wie Aluminiumfluorid, Natriumfluorid, Titanetrafluorid, beim Silberfluorid, ferner bei Schweiß- und Abdeckmitteln für Schmelzen, bei Säuren wie Borfluorwasserstoffsäure und bei organischen Verbindungen.

Der Aufschluß von Aluminiumfluorid erfolgt wie beim Kryolith mit 0,5 g Einwaage unter Zusatz von 1,5 g Quarz (Bergkristall) und 5 g Kaliumnatriumcarbonat. Verarbeitung und Fällung entsprechen der oben mitgeteilten Vorschrift. Wir fanden bei einem handelsüblichen Aluminiumfluorid einen Fluorgehalt von 60—62%, wobei der Aufschluß leicht erfolgte, und schon aus der Art des Einschmelzens konnte man Schlüsse auf den Gehalt des Aluminiumfluorids ziehen. Natriumfluorid enthielt das in Wasser schwerer lösliche Natriumsilicofluorid und event. Bifluorid. Zur Bestimmung des gesamten Fluors wurde wieder mit 1,5 g Quarz und 5 g Natriumkaliumcarbonat eingeschmolzen. Man bringt die Schmelze zum Zerfallen, füllt mit

der Kieselsäure auf 500 cm³ auf und füllt im aliquoten Teil das Fluor, wobei vorher zur alkalischen Lösung 10 cm³ n/1-Salzsäure hinzugefügt und mit 2 n-Salpetersäure neutralisiert wurde. Mit demselben Einschmelzgemisch wurde Titan-tetrafluorid behandelt. Die sehr kompliziert zusammengesetzten fluorhaltigen Schweiß- und Abdeckmittel für Schmelzen wurden ebenso zur Fluorbestimmung aufgeschlossen. Beim Silberfluorid wurde eine andere Aufschlußmethode gewählt, nämlich die mit 5 g Ätznatron und 1—2 g Soda im Silbertiegel. Auch hier die gleiche Verarbeitung: Extraktion der Schmelze mit warmem Wasser, Auffüllen und Neutralisieren der alkalischen Lösung zunächst mit Salzsäure und dann weiter mit Salpetersäure bis zum Neutralpunkt. Man versucht immer wieder, Fluoride so vorzubereiten, daß durch den Aufschluß Alkalifluorid gebildet wird, wie bei der Borfluorwasserstoffsäure. Hier wurde die Säure mit Sodalösung in der Platinschale neutralisiert, zur Trockene eingedampft und das Salzgemisch mit Soda im Platintiegel geschmolzen, um so die Zerlegung in Alkalifluorid und Borat zu erreichen.

Durch Überführung des organisch gebundenen Fluors in anorganisches Alkalifluorid mittels Schmelze konnte Fluor in organischen Verbindungen bestimmt werden. In der BURGESS-PARR-Bombe wurde die Einwaage¹⁾ von 0,2—0,3 g mit 0,15 g KNO₃, 0,5 g Lactose und 10—15 g Natrium-superoxyd vermischt und etwa 5 Minuten lang mit der Bunsenbrennerflamme aufgeschlossen. Die stark alkalische Schmelze wurde mit Wasser extrahiert und event. filtriert. Dann folgten die Neutralisation mit Salzsäure und Salpetersäure und schließlich die Fällung. Fluorbenzoesäure konnte so bestimmt werden. Überhaupt empfiehlt es sich, organische Fluorverbindungen zunächst mit der Superoxydschmelze zu behandeln, um grundsätzlich die Anwendbarkeit dieses Aufschlusses zu prüfen. Andere Aufschlüsse, z. B. der mit flüssigem Ammoniak und metallischem Natrium²⁾ und der Aufschluß mit Soda-Salpeter, können immer noch angewandt werden, sei es im ersteren Falle endgültig oder im zweiten Falle zur Orientierung.

Befriedigende Werte gab die Methode von BOCKEMÜLLER³⁾, die einen ganz anderen Weg der Fluorbestimmung zeigt und in der mitgeteilten Form an der Fluorbenzoesäure nachgeprüft wurde.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 5, 348.

²⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 3, 274.

³⁾ W. BOCKEMÜLLER, Z. analyt. Chem. 91 (1933), 81.

Die klassische Bestimmungsform des Fluors ist die als Calciumfluorid mit nachfolgender Überführung in Sulfat. Sie ist aber nach wie vor modern und konnte bei der Untersuchung verschiedener handelsüblicher Produkte nicht außer acht gelassen werden, z. B. nicht beim Chromfluorid, das bei einer Einwaage von 0,5 g mit 6 g Soda und 0,5 g Salpeter aufgeschlossen wurde. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und etwa vorhandene Kieselsäure wurde mit Ammoncarbonat und Zinkoxydammoniak gefällt. Im Filtrat der Kieselsäure wurde Fluor als Calciumfluorid herausgebracht und in bekannter Weise verarbeitet. Verbindungen, die bezüglich ihrer analytischen Verarbeitung zu denen gehören, die die Bestimmung als Flußspat erfordern, sind die Fluorsulfonsäure und ihre Salze. 2—3 g Säure wurden mit einer V₂A-Stahlpipette der Probeflasche entnommen und in einer V₂A-Stahlflasche von 8—9 cm³ Inhalt abgewogen, die durch ein Paraffinhütchen verschlossen wird. Die Stahlflasche wurde in eine 1/2 Liter Schüttelflasche gestellt, in die vorher 100 cm³ Natronlauge gebracht waren. Wenn die Stahlflasche auf dem Boden steht, darf die Natronlauge nur bis zum Hals der Flasche reichen. Dann wurde nach dem Verschließen der Schüttelflasche Säure und Lauge durch Umschwenken zusammengebracht und geschüttelt, bis alle Nebel in der Flasche restlos verschwunden waren. Die Flüssigkeit wurde in einen geeigneten Erlenmeyerkolben gespült, und nach dem Kochen wurde in der Siedehitze unter Zusatz von Phenolphthalein die Gesamtsäure titriert. Die austitrierte Lösung wurde auf 500 cm³ aufgefüllt und im aliquoten Teil Fluor als Calciumfluorid zusammen mit Carbonat und Sulfat gefällt, mit Essigsäure behandelt und als Calciumfluorid ausgewogen. Dieser Analysengang konnte angewandt werden, wenn Sulfat neben Fluorid vorhanden war. Fluorsulfonsäure Salze wurden mit Soda aufgeschlossen und die gelöste Schmelze mit Chlorcalcium behandelt. — Auf eine zweite Methode zur Trennung von Sulfat und Fluor soll bei der Behandlung der Nebenbestandteile in Fluoriden noch hingewiesen werden.

Während bei den angeführten Fluoriden die direkte Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid oder als Calciumfluorid sich als brauchbar und rasch durchführbar erwies, nimmt der Flußspat selbst hinsichtlich der Bestimmung des Fluorgehaltes eine Sonderstellung ein. Hier ist ein Aufschluß nach HAWLEY unvollständig. Die Untersuchungen hierüber wurden mit einem Schmelzansatz ausgeführt, wie HAWLEY ihn vorschreibt, nämlich mit 1,5 g Quarz und 5 g Natriumkaliumcarbonat. Nach dem Zerfallenlassen der Schmelze und Auf-

füllen wurde im aliquoten Teil die Fällung vorgenommen: die Fluorzahlen waren durchweg zu niedrig. Die Technik hält daher — auch bei Schiedsanalysen — an der Methode fest, die zunächst die Nebenbestandteile, Carbonat, Kieselsäure, Bariumsulfat, herausbringt, in dem so vorbehandelten Spat noch vorhandenes Calcium bestimmt und dieses als CaF_2 in Rechnung setzt. Dieses ist die Grundlage der Arbeitsweise nach GIFFORD¹⁾, nach der 1 g feinst gepulverter Spat zunächst im bedeckten Erlenmeyerkölbchen mit 10 cm³ 10%iger Essigsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt wird. Dann wird filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der in Essigsäure unlösliche Rückstand ist Flußspat neben Kieselsäure und Bariumsulfat. Er wird in 40%iger Flußsäure zweimal abgeraucht, gegläht und gewogen. Der Gewichtsverlust ist Kieselsäure. Dann wird durch zweimaliges Behandeln mit je 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure der Flußspat in Gips übergeführt und dieser dann mit einem Schwefelsäure-Salzsäuregemisch durch Kochen in Lösung gebracht. Hierbei scheidet sich nach einigem Stehen Schwerspat ab, der gewogen wird. Das saure Filtrat vom Bariumsulfat enthält neben event. vorhandenen Metallen das dem Spat entsprechende Calcium, das nach Auffüllen im aliquoten Teil gefällt wird. Die von GIFFORD angeführte Löslichkeit des Flußspats in Essigsäure konnte bestätigt werden. GIFFORD gibt eine genaue Arbeitsweise an, P. DRAWE²⁾ beschreibt eine grundsätzlich ähnliche und LUNDELL u. HOFFMANN³⁾ führen eine Flußspatanalyse an, die GIFFORD's Methode zum Vorbild hat und zur Ausführung von Schiedsanalysen für die Technik empfohlen wird.

Die Verunreinigungen in technischen Fluoriden erforderten die analytische Bestimmung. In langer Untersuchung und Beobachtung wurde Vorhandenes nachgearbeitet, Bekanntes verwandt und neue Wege gesucht. Die Verunreinigungen, auf die in diesem Bericht eingegangen werden soll, sind Kieselsäure und Sulfat, und, wenn man die Fluoride zusammenfaßt, die dieselben Methoden für die Bestimmung von Kieselsäure und Sulfat haben, so gehören Kryolith und Aluminiumfluorid zusammen, auf der anderen Seite stehen Flußsäure, die sauren Fluoride und Fluornatrium.

¹⁾ C. E. GIFFORD, Ind. Eng. Chem. **15** (1923), 526; auch Chem. Zbl. **1923**, IV, 227.

²⁾ P. DRAWE, Chem.-Ztg. **49** (1925), 497.

³⁾ G. E. F. LUNDELL u. J. J. HOFFMANN, Z. analyt. Chem. **81** (1930), 240; Bureau Standards Journ. Res. **2**, 671—683.

Die Grundlage der Methode für die Kieselsäurebestimmung im Kryolith und Aluminiumfluorid ist die Verflüchtigung des gesamten Fluors durch eine Schmelze mit Borsäure und das Entfernen der Borsäure mit Methanolsalzsäure. Die genaue Arbeitsvorschrift lautet:

1 g feinst gepulverte Substanz wird mit 5 g pulverisierter Borsäure (alkalifrei für Silikataufschluß nach JANNASCH: 10 g des Borsäureanhydrids dürfen beim Verdampfen mit Methanolsalzsäure in der Platinschale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen) in einem glattwandigen Platintiegel mit gut schließendem Deckel innig gemischt und aufgeschlossen. Man benutzt eine gute Gebläseflamme oder einen kleinen Tiegelofen. Die fertige Schmelze wird bei bedecktem Tiegel in kaltem Wasser abgeschreckt, die Stücke werden im sogenannten Diamantmörser grob zerstoßen, in eine 300 cm³-Platinschale gegeben und der Mörser mit wenig Borsäurepulver nachgespült. (Wenn man die Sprengstücke der Schmelze nicht zerstößt, dauert das Verdampfen der Borsäure viel länger.) Aus der Hauptmenge der Schmelze in der Platinschale und den geringeren Resten, welche im Platintiegel und am Deckel hängen zu bleiben pflegen, muß nun die Borsäure als Borsäuremethylester verflüchtigt werden durch mäßiges Erwärmen mit Methanolsalzsäure (gewonnen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in wasserfreies Methanol bis zur Sättigung). Das Wasserbad ist für diese Operation nicht geeignet, weil sich der Borsäuremethylester in der feuchten Luft des Wasserbades sofort zersetzt, wobei sich die Borsäure allseitig auf der Platinschale und Umgebung niederschlägt und dann kaum quantitativ entfernt werden kann. Einfach und sicher geht aber die Verflüchtigung der Borsäure beim vorsichtigen Erwärmen (es darf nicht zum Sieden kommen) in trockener Luft auf dem Sandbad oder auf der Asbestplatte vor sich. Man übergießt die grob gepulverte Schmelze in der Platinschale mit etwa 50 cm³ Methanolsalzsäure, dampft auf dem Sandbade usw. in trockener Luft ab und wiederholt das mehrmals, bis das verdampfende Methanol beim Entzünden mit der Bunsenflamme keine Spur der grünen Borsäureflamme mehr zeigt. Genau so verfährt man mit den Schmelzresten im Platintiegel unter Anwendung von entsprechend weniger Alkohol. Dabei legt man zunächst den Deckel auf, bis der destillierende und wieder in den Tiegel zurücktropfende Alkohol die anhaftende Schmelze in den Tiegel hineingewaschen hat. Wenn alle Borsäure aus Schale und Tiegel entfernt ist, werden die Rückstände mit konzentrierter Salzsäure benetzt, man verdampft zur Trockene, wiederholt das und macht dann die Kieselsäure unlöslich durch

einstündiges Erhitzen auf 130°C im Luftbad. Danach wird wie üblich mit wenig Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen, die unreine Kieselsäure abfiltriert, ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen als Rohkieselsäure. Die reine Kieselsäure wird durch Abrauchen mit Flußsäure und einem Tropfen Schwefelsäure bestimmt, wobei die zurückbleibenden Verunreinigungen nur einige Milligramme betragen dürfen.

Die Kieselsäureabscheidung ist sehr genau. Man beobachtet nach dem Aufnehmen mit warmem Wasser und Salzsäure die unlöslich gemachte Kieselsäure, und der geübte Analytiker kann sicher Schlüsse auf den SiO_2 -Gehalt des Kryoliths ziehen, der entsprechend der Reinheit der Ausgangsmaterialien verschieden ist: er kann bei $0,1\text{--}0,2\%$, aber auch um 2% und darüber hinaus liegen. Die Analysenvorschrift gilt auch für die Kieselsäurebestimmung im Aluminiumfluorid, nur geschieht das Einschmelzen bei einer Einwaage von 1 g unter Zusatz von 1 g Soda und 5 g Borsäure.

Ein Gehalt an Sulfat kann im Kryolith wie im Aluminiumfluorid nach derselben Methode festgestellt werden. In beiden Fällen wird 1 g Substanz mit 10 g Soda im Platintiegel auf der Asbestplatte geschmolzen. Der Tiegel wird mit kaltem Wasser abgeschreckt und die Schmelze in Wasser aufgelöst. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird aufgeköcht, um Kohlensäure zu vertreiben, hierauf erkalten gelassen und in der Kälte mit Ammoniak versetzt. Das Filtrat vom gut ausgewaschenen (kaltes Wasser) Niederschlag wird in einer Porzellanschale mit 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 1 g Quarzpulver versetzt, auf dem Wasserbade zur Staubtrockene verdampft, und das Eindampfen noch viermal mit je 50 cm^3 konzentrierter Salzsäure wiederholt. Zum Schluß wird nach Aufnehmen mit Salzsäure die restliche Tonerde mit Ammoniak gefällt, und Quarzpulver und Aluminiumhydroxyd werden abfiltriert und gut ausgewaschen. Im Filtrat kann nach Verdünnen mit destilliertem Wasser in salzsaurer Lösung Sulfat mit Chlorbarium in bekannter Weise gefällt werden. Der Gehalt an Sulfat ist gewöhnlich sehr gering.

Es soll hier noch darauf hingewiesen werden¹⁾, daß es möglich ist, Sulfat im Kryolith nach einer einfachen und schnellen Methode zu bestimmen, nämlich durch Behandeln des Kryoliths mit Überchlorsäure. Hierbei wird 1 g Kryolith in einer Platinschale abgewogen, der Kryolith mit 5 cm^3 konzentrierter Salzsäure angeschlämmt und

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 5, 7—12.

25 cm³ Überchlorsäure (20%ig) hinzugefügt. Man läßt auf dem Wasserbad bis zum Auftreten von weißen Überchlorsäurenebeln eindampfen und läßt die Überchlorsäure dann noch wenigstens eine Stunde lang auf dem Wasserbade langsam auf die Substanz einwirken. Die Behandlung mit Überchlorsäure muß dann noch einmal wiederholt werden. Jetzt kann mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und Sulfat gefällt werden.

Die genaue Feststellung des Kieselsäuregehaltes in der Flußsäure machte lange Zeit Schwierigkeiten. Eine erhebliche Anzahl Kieselsäurebestimmungen wurden nach bekannten Methoden ausgeführt, z. B. nach der Methode LUNGE¹⁾ und nach der Vorschrift KOLTHOFF²⁾, wobei sich erwies, daß die Methode LUNGE schwankende und oft zu niedrige Zahlen ergab. Nach KOLTHOFF konnte gearbeitet werden; es mußte berücksichtigt werden, daß in der Flußsäure verschieden große Mengen Schwefelsäure enthalten waren, und es mußte dafür Sorge getragen werden, daß beim Eindampfen der Flußsäure auf dem Wasserbad eine restlose Überführung der Schwefelsäure in neutrales Natriumsulfat erfolgte. Ein Zusatz von genügend Kochsalz war daher erforderlich. Dann war KOLTHOFF's Vorschrift brauchbar. Sie hat letzten Endes die quantitative Umsetzung des gebildeten Natriumsilicofluorids mit Natronlauge zur Grundlage. Es ist bekannt, daß Kaliumsilicofluorid noch schwerer löslich ist als das Natriumsalz und praktisch unlöslich in solchen Lösungen, die mit einem Kalisalz gesättigt sind. Diese Unlöslichkeit zeigte den Weg für die Bestimmung der Kieselsäure: in Flußsäure wurde mit gesättigter Kalisalzlösung die gesamte Kieselfluorwasserstoffsäure ausgefällt, und das gefällte Kaliumsilicofluorid wurde nach dem Filtrieren heiß mit Lauge titriert. Die Vollanalyse einer Flußsäure umfaßt die Bestimmung der Gesamtazidität, der Kieselfluorwasserstoffsäure, die Bestimmung der Schwefelsäure und event. von Eisen. Ihre Vorschrift lautet:

I. Gesamtazidität

In einem Silberfläschchen von etwa 9 cm³ Inhalt, das durch einen eingeschliffenen Stopfen fest verschlossen werden kann, werden etwa 1,5 g Flußsäure abgewogen. Um bei der Bestimmung jeglichen Verlust an Flußsäure zu vermeiden, wird die Flasche unter Natronlauge geöffnet. Man gibt in eine Porzellankasserolle etwa 200 cm³ Wasser und überschüssige n-Natronlauge (bei der oben genannten

¹⁾ LUNGE-BERL, II, 1; 8. Aufl. 681.

²⁾ J. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse II. Teil, 124; Ausgabe 1928.

Einwaage 100 cm³ Lauge), entfernt den Stopfen unter der Flüssigkeit und bringt die Säure langsam in die Lauge. Nach gründlichem Abspritzen der Flasche wird nach 5 Minuten langem Kochen die überschüssige Lauge zurücktitriert (Phenolphthalein).

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n-NaOH} = 0,020 \text{ g HF (Gesamtazidität als HF).}$$

2. Kieselfluorwasserstoffsäure

10 g der Flußsäure werden in einer Platinschale eingewogen, in die vorher etwa 25 cm³ gesättigte Kaliumchloridlösung gebracht waren. Die Einwaage wird dann mit gesättigter Kaliumchloridlösung in einen Hartgummibecker mit Ausguß gespült, in welchen man noch weitere Kaliumsalzlösung gibt, so daß die Flüssigkeit ein Gesamtvolumen von etwa 80 cm³ hat. Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet sich als Kaliumsilicofluorid ab, das sich rasch zu Boden setzt. Nach halbstündigem Stehen filtriert man durch ein Filter, das in einen Silbertrichter eingelegt wurde und wäscht mit gesättigter Salzlösung völlig säurefrei aus. Jetzt bringt man Filter mit Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben, schüttelt mit etwas Wasser, bis das Filter völlig zerfasert ist, gibt noch etwa 200 cm³ Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert in der heißen Lösung mit n-Natronlauge bis zur bleibenden Rötung (Phenolphthalein).

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n-NaOH} = 0,03602 \text{ g H}_2\text{SiF}_6.$$

Ein Zusatz von Alkohol bei der Fällung des Kaliumsilicofluorids ist nicht nötig, die Fällung ist auch so vollständig, und Filtrieren und Auswaschen gehen rasch vonstatten.

3. Schwefelsäure

10 g der Flußsäure werden in einer vorher mit Wasser (25 cm³) beschickten Platinschale eingewogen und auf dem Wasserbade eingedampft, bis kein Geruch von Flußsäure mehr wahrnehmbar ist. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf und titriert mit n/10-NaOH bis zur bleibenden Rötung (Phenolphthalein).

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/10-NaOH} = 0,0049 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Die Ermittlung des genauen Flußsäuregehaltes geschieht rechnerisch, indem vom Natronlaugeverbrauch für die Gesamtazidität der Natronlaugeverbrauch für die Kieselfluorwasserstoffsäure und der für Schwefelsäure nach entsprechender Umrechnung in Abzug gebracht werden.

Bei sauren Fluoriden, wie Ammonium-, Natrium- und Kaliumbifluorid, konnte die Vorschrift für die Kieselsäurebestimmung, wie sie

für Flußsäure beschrieben wurde, ebenfalls angewandt werden. Für Ammoniumbifluorid z. B. werden 10 g in einer Platinschale in 20 bis 30 cm³ Wasser gelöst, und soviel festes Chlorkalium wird hinzugefügt, daß eine kalt gesättigte Lösung entsteht, welche mit gesättigter Salzlösung in einem Kautschukbecher gespült wird. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt wiederum etwa 80—90 cm³. Wie oben beschrieben, wird das gefällte Kaliumsilicofluorid weiter verarbeitet. Man rechnet hier auf Prozent SiO₂, dann ist:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n-NaOH} = 0,015 \text{ g SiO}_2.$$

Als Kalisalz konnte selbstverständlich auch Kaliumnitrat angewandt werden, die Fällung des Silicofluorids konnte auch bei Gegenwart von Alkohol geschehen, wie ausgeführte Untersuchungen ergaben. Die Vollanalyse von Fluornatrium zeigt die Bestimmung von Kieselfluornatrium mit Kaliumnitrat und Alkohol, wobei gleichzeitig auf einen event. Gehalt an Soda bzw. Bifluorid Rücksicht genommen wurde¹⁾:

1 g Substanz wird in einer großen Platinschale mit genau 5 cm³ n/5-Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wird die Soda neutralisiert, bevor sie mit Silicofluorid reagieren kann. Man löst das Fluorid in 35 cm³ Wasser und gibt 10 cm³ gesättigte Kaliumsalpeterlösung und 60 cm³ Alkohol hinzu. Zunächst wird mit n/5-Natronlauge in der Kälte titriert (Phenolphthalein) und dann in eine Kasserolle von 300 cm³ Inhalt gespült und mit 200 cm³ ausgekochtem Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und heiß zu Ende titriert. Der Säureverbrauch für die Titration in der Kälte entspricht dem Gehalt an Soda, der Alkaliverbrauch in der Hitze zeigt Natriumsilicofluorid an.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ n/5-NaOH} = 0,00942 \text{ g Na}_2\text{SiF}_6.$$

Bei sodafreiem Natriumfluorid ist der nur für sodaalkalisches Material erforderliche Zusatz von 5 cm³ n/5-Schwefelsäure zu unterlassen. Man erhält dann bei der Titration in der Kälte und in Gegenwart von Alkohol und Kaliumnitrat den Gehalt an Bifluorid und beim Weitertitrieren in der Wärme das Kieselfluornatrium.

Dieser Bericht ist die Zusammenfassung vieler Einzeluntersuchungen und -beobachtungen und soll eine Ergänzung zur analytischen Chemie technischer Fluoride sein.

¹⁾ Vgl. die oben angeführte Gesamtfluorbestimmung im Fluornatrium.

Leverkusen, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Anorganisch-analytisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1936.

Das Donnan'sche Membrangleichgewicht bei der Nährstoffaufnahme der Pflanzen

Von W. STOLLENWERK

Das DONNAN'sche Membrangleichgewicht handelt über die Einwirkung von Elektrolyten, deren eines Ion nicht diffundieren kann, auf die Verschiebung des Gleichgewichts anderer diffundierbarer Ionen in Lösungen, die durch eine Membran getrennt sind. Oder: Eine hohe Konzentration eines nicht diffundierbaren Ions im Vergleich zu einem diffundierbaren Ion vertreibt den diffundierbaren Anteil vom nicht diffundierbaren durch die Membran bzw. verhindert das Eindringen von der anderen Seite her.

Dieser so allgemein gefaßte Satz läßt sich auf die Wirkung kolloider Substanzen auf Elektrolyte übertragen. Es sind hierbei verschiedene Fälle möglich:

Eine Konzentrationsverschiebung wird beeinflußt durch

1. die elektrische Ladung der Kolloide,
2. diejenige der Membran und
3. die Quellfähigkeit der Kolloide.

Dadurch, daß die Kolloide selbst eine elektrische Ladung besitzen, wird zwischen den Ladungen der Ionen und des Kolloids eine Wechselwirkung eintreten.

Ein Kristalloid mit gleichwertigen Ionen, d. h. mit Ionen, die beide gleichstarke elektrische Ladung besitzen, wird mit dem Kolloid nicht in Reaktion treten, wenn man von der möglichen Koagulation absieht. Es kann hier das DONNAN'sche Membrangleichgewicht erfüllt werden. Ist die Ladung des einen Ions stärker als die des anderen, z. B. wenn dreiwertiges PO_4''' neben einwertigem NH_4' vorliegt, so wird diese Mehrladung seine Wirkung auf das Kolloid auswirken, entweder bei entgegengesetzter Ladung findet Ausflockung oder Umladung statt¹⁾, oder bei gleichsinniger Ladung Abstoßung und damit eine verstärkte Abwanderung des Ions im Sinne DONNANS. Die Umladung des Kolloids durch die Ladung des Kristal-

¹⁾ W. BILTZ, Ber. **37** (1904), 1095.

luids würde die gleiche Wirkung haben können, da in diesem Fall wieder gleiche Ladungen beim Kolloid und Kristalloid vorhanden sind.

Die gleiche Erscheinung der Umladung kann sich aber auch an der Membran zeigen. Eine gleichartig geladene Membran wie das am stärksten geladene Ion des Kristalloids wird das Durchwandern des Kristalloids von der einen zur anderen Seite verhindern können. Ausschlaggebend hierfür wird sein, wie groß der Überschuß der vorhandenen Kraft ist: Diffusionsgeschwindigkeit oder abstoßende Kraft der elektrischen Ladung.

Schließlich ist die 3. Möglichkeit in Betracht zu ziehen: inwieweit wird die Quellfähigkeit der Kolloide die Konzentrationsänderung und damit die Gleichgewichtslage beeinflussen.

Mit diesen drei Möglichkeiten ist der Inhalt des DONNAN'schen Satzes schon erweitert, da in ihm von dissoziierten Verbindungen die Rede ist. Der Unterschied gegenüber Kolloiden ist nur der, daß wir es mit Substanzen zu tun haben, die wohl elektrisch geladen aber nicht dissoziiert sind, aber auch nicht diffundieren. Logischerweise muß also bei ihnen die gleiche Erscheinung auftreten, sogar in erhöhtem Maße, da nur eine einzige Ladung maßgebend ist. Die Frage, ob der DONNAN'sche Satz auch hier Gültigkeit hat, ist deshalb wichtig, da eine Erscheinung der praktischen Landwirtschaft bis heute theoretisch noch nicht geklärt wurde.

LEMMERMANN und WISSMANN hatten nämlich festgestellt, daß Pflanzen Phosphorsäure besser ausnutzen, wenn gleichzeitig Kieselsäure im Boden (wahrscheinlich in kolloidaler Form) vorhanden sei. In neuerer Zeit ergaben Versuche mit fast reiner natürlicher Kieselsäure (NAAKI), daß an Phosphorsäure und Kali als Dünger auf gewissen Böden gespart werden kann.

Inwieweit die Überlegungen zutreffen, soll an zwei Beispielen dargelegt werden. (Ausführlicher wird hierüber an anderer Stelle berichtet.)

In Töpfen mit je 10 kg Sand, die 3 g Kali (K_2O) als Kaliumsulfat, 3 g Natriumnitrat und 2 g P_2O_5 erhielten, wurde Hafer gezogen. Als Beigabe wurde 1, 2 und 4 g Gelatine, 2 g Agar-Agar, 10 und 50 g Kieselsäure zugefügt. Außerdem wurde nach dem Aufgehen der Saat der Wassergehalt in je drei Parallelen auf 30,65 und 100% der Wasserkapazität des Sandes ergänzt.

Die Versuchsergebnisse waren folgende:

	Kapazität 30%	Mehr ± %	Kapazität 65%	Mehr ± %	Kapazität 100% in g	Mehr ± %
Ohne Zugabe .	23,5	—	65,4	—	96,5	—
1 g Gelatine . .	26,0	+ 8,7	78,3	+ 19,7	124,3	+ 29,9
2 g Gelatine . .	25,2	+ 7,2	76,0	+ 15,9	122,2	+ 26,5
4 g Gelatine . .	3,1	— 87,0	15,2	— 77,0	80,4	— 16,6
10 g SiO ₂ . . .	28,9	+ 23,0	83,2	+ 27,3	124,6	+ 29,1
50 g SiO ₂ . . .	40,4	+ 72,0	97,3	+ 42,6	133,4	+ 28,3
2 g Agar . . .	21,0	— 10,6	60,4	— 7,6	101,1	+ 4,8

Hieraus geht hervor:

1. Die stark quellfähige Gelatine wirkt bei den beiden kleinen Gaben, wenn auch in geringem Maße, ertragsteigernd, bei der hohen Gabe aber ertragvermindernd. Die Nährsalze werden durch die Quellung in der Gelatine festgehalten und den Pflanzen entzogen. In erhöhtem Maße macht sich diese Erscheinung bei Agar-Agar bemerkbar. In einem anderen Versuch, bei dem noch größere Mengen Gelatine benutzt wurden, gingen bei der kleinsten Wassergabe die Pflanzen ganz ein.

2. Bei der Kieselsäure ist in allen Fällen eine Ertragssteigerung zu verzeichnen. Auffallend ist, daß diese prozentual bei der kleinen Wassergabe am größten ist. Wie die Untersuchung der Pflanzen zeigte, ist der Gehalt in allen drei Fällen an Kieselsäure praktisch gleich, sie ist nicht in die Pflanze eingewandert.

Ein zweiter Versuch aus dem Jahre 1926, der mit Frl. Prof. v. WRANGELL durchgeführt wurde, zeigt die Einwirkung der verschiedenen elektrischen Ladungen aufeinander. (Über die Umladungserscheinungen wurde im Zusammenhang mit diesen Versuchen auf der Bunsentagung in Dresden von mir berichtet; s. Zeitschr. Elektroch. 1927, Nr. 11, 501.)

Der Versuch wurde angesetzt mit Hafer in Sand, der 3,7 g K₂SO₄, 1 g MgSO₄, 0,25 g NaCl, 1,5 g CaCO₃, 0,2 g FeSO₄ und 2 g N in Form von NaNO₃ als Grunddünger erhielt. Daneben wurden verschiedene Kolloide zugegeben sowie verschiedene Mengen P₂O₅ als Dicalciumphosphat. In der Tabelle sind die Trockensubstanzen angegeben.

	0 P ₂ O ₅	0,1 P ₂ O ₅	0,3 P ₂ O ₅	0,7 P ₂ O ₅
Ohne Kolloid	3,8	24,1	59,6	72,0
3 g SiO ₂	4,3	30,8	66,0	76,9
3 g TiO ₂	6,6	31,5	66,1	77,5
3 g Fe(OH) ₃	3,1	22,8	60,8	74,0
3 g ZrO ₂	3,2	25,0	65,8	—
3 g C	3,6	28,1	52,4	67,4
3 g Gelatine	2,3	18,9	56,9	62,8

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß Kieselsäure als negativ geladenes Kolloid in allen Töpfen eine bessere Ausnutzung der Nährstoffe bewirkt hat. Sie wird noch deutlicher in den Fällen, in denen auch das stark negativ geladene PO_4 -Ion vorhanden ist.

Umgekehrt ist es bei dem positiv geladenen Eisenhydroxyd. Bei 0 und 0,1 g P_2O_5 -Düngung bleibt der Ertrag zurück, bei 0,3 g beginnt eine Umladung, die bei der größten P_2O_5 -Gabe noch deutlicher wird. In den beiden ersten Fällen findet Bindung der Phosphorsäure durch Adsorption statt; in den beiden letzten ist infolge Umladung die Ausnutzung der Phosphorsäure möglich. Ähnlich ist es bei dem Zirkonoxyd. Hier ist wahrscheinlich infolge der von W. BILTZ festgestellten hohen Schutzwirkung eine schnellere Umladung, die mit stärkerer Adsorptionskraft parallel geht, schon bei der kleinsten Phosphorsäuregabe ein Mehrertrag erzielt worden. Die gleiche Erscheinung in noch höherem Maße sehen wir bei dem TiO_2 . Der Versuch mit Kohle, die stark adsorptive Wirkung hat, bestätigt, daß durch Adsorption, d. h. Festlegung der P_2O_5 der Ertrag zurückgeht. Über die Wirkung der Gelatine wurde oben schon berichtet.

Ein dritter Versuch aus der Praxis des Landbaues.

Hier wurde mit NAAKI im Feldversuch auf einem moorigen Boden gearbeitet. Der Grund war die Tatsache, daß Humussäure Kieselsäure im erhöhten Maße zu lösen vermag. Wenn also eine Wirkung im Pflanzenertrag überhaupt zu erreichen war, so hier, wo die kolloiden Bestandteile besonders groß waren. Die Versuchsanordnung und -ergebnisse zeigt die nachstehende Tabelle.

Der Versuch wurde im Jahre 1935 und 1936 durchgeführt, und zwar zur Kontrolle im zweiten Jahr auf einem gleichartigen moorigen Boden der gleichen Gegend bei Grevenbroich in vierfacher Wiederholung. Da die Ergebnisse praktisch gleich sind, werden hier nur diejenigen des letzten Jahres wiedergegeben.

	Parzelle				
	1	2	3	4	5
	ungedüngt	3 Zentner Naaki	Volldüngung 3 Zentner Nitrophoska	$1\frac{1}{2}$ Ztr. Naaki 1 Zentner Nitrophoska	$1\frac{1}{2}$ Zentner Nitrophoska
Ernte in dz./Morgen	112,7	124,7	145,6	154,1	149,1
Mehrertrag .	—	12,0	32,9	41,4	36,4

Hieraus sehen wir, daß die Wirkung der kolloiden Bestandteile des Bodens in einer höheren Ernte, d. h. besseren Ausnutzung der

Nährstoffe besteht. Die Humussäure selbst wirkt schon, da die Parzellen 5 gegenüber Parzellen 3, auf denen nur die halbe Voll-düngung gegeben wurde, einen Mehrertrag von 3,5 dz erbringen. Die Gegenwart der Kieselsäure steigert den Ertrag um weitere 5 dz.

Zu bemerken ist, daß auf Lehm Böden Versuche, die zum Teil 4 Jahre durchgeführt wurden, nur bei Hackfrüchten (Kartoffel und Rüben) eine geringe, aber nicht bedeutende Ertragssteigerung bei Zugabe von Kieselsäure ergaben.

Zusammenfassend kann also geschlossen werden, daß das DONNANsche Membrangleichgewicht bei Kolloiden als nicht dissoziierten und nicht diffundierenden Körpern zutrifft, da die Diffusion in die Pflanze bzw. die Aufnahme dissoziierter Bestandteile durch dieselbe gefördert wird.

(Die Untersuchungen der Wirkung auf andere Kat- und Anionen sind noch nicht ganz abgeschlossen. Bemerkt sei nur, daß einwertige Kationen besser als zweiwertige von den Pflanzen unter dem Einfluß von Kolloiden aufgenommen werden, so daß sich das Verhältnis der Kationen in den Pflanzen verschiebt.)

Bonn, Landwirtschaftliche Versuchsstation.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1936.

Die Ausscheidungshärtung (Vergütung) im System Kupfer-Indium und ihre Beeinflussung durch Nickel und Cadmium

VON FRIEDRICH WEIBKE UND ILSE PLEGER

Mit 11 Figuren im Text

Die Löslichkeit von Indium in festem Kupfer nimmt mit sinkender Temperatur stark ab (vgl. Fig. 1); sie beträgt bei 574° 19,2% und fällt bis 400° auf 7,8%, bei Zimmertemperatur ist das Lösevermögen des Kupfers für Indium noch etwas geringer¹⁾. Eine solche Abnahme der Löslichkeit des Zusatzmetalles im Grundmetall mit sinkender Temperatur gilt bekanntlich als ein Kriterium für das Auftreten der Ausscheidungshärtung, wie sie beim Anlassen derartiger bei hohen Temperaturen homogenisierter und abgeschreckter Proben nach dem Anlassen auf Temperaturen unterhalb der Löslichkeitskurve beobachtet werden kann²⁾. FR. WEIBKE³⁾ konnte bei einem systematischen Vergleich der Legierungen des Kupfers mit Metallen der zweiten bis vierten Nebengruppe des periodischen Systems zeigen, daß diese erste Bedingung für das Zustandekommen der Ausscheidungshärtung durch eine zweite zu ergänzen ist, die das Volumen der Legierungspartner betrifft. Danach sind die Härtesteigerungen bei der Entmischung solcher übersättigter Mischkristalle besonders ausgeprägt, wenn die Volumina der mit-

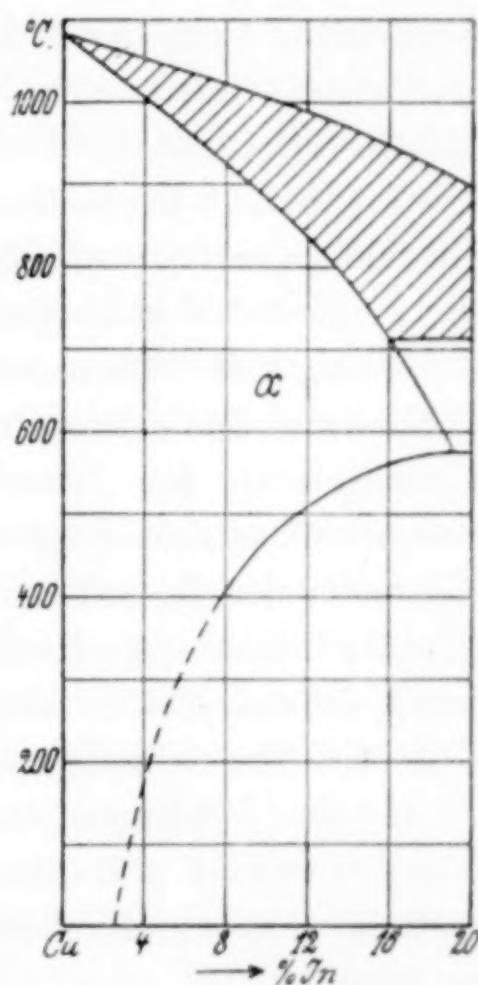


Fig. 1. Teildiagramm
des Systems Cu-In

¹⁾ FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 273.

²⁾ Vgl. dazu u. a. die zusammenfassende Darstellung von G. MASING, Z. Elektrochem. **37** (1931), 414.

³⁾ FR. WEIBKE, Metallwirtschaft **15** (1936), 321.

einander legierten Metalle starke Unterschiede aufweisen. Da im System Cu-In beide Bedingungen¹⁾ erfüllt sind, schien eine nähere Untersuchung des Verlaufes der Ausscheidung von Interesse. Im folgenden wird über die Ergebnisse dieser Versuche und über die Veränderung des Lösevermögens von Kupfer für Indium durch Zusatz anderer Metalle (Ni bzw. Cd) berichtet.

I. Die Herstellung der Legierungen und ihre Untersuchung

Das Zusammenschmelzen der Versuchsproben geschah in Graphittiegeln unter einer Schutzschicht von Holzkohle, als Ausgangsmaterialien dienten sowohl die reinen Metalle wie auch aus früheren Untersuchungen vorliegende Cu-In-Legierungen bekannter Zusammensetzung, die durch Verschmelzen mit reinem Nickel bzw. Kupfer auf den jeweils gewünschten In-Gehalt gebracht wurden. Die für die thermische Analyse benötigten Proben wurden in Pythagorastiegeln im Tammannofen unter Wasserstoff erschmolzen; die Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven erfolgte in der im hiesigen Institut üblichen Versuchsanordnung²⁾ mit einem geeichten Pt/Pt-Rh-Thermoelement sowohl durch subjektive Ablesung am Millivoltmeter wie auch durch photographische Registrierung nach KURNAKOW.

Nach den Erfahrungen von FR. WEIBKE und H. EGGERS³⁾ bei Aufstellung des Zustandsdiagrammes für das System Cu-In ist die Verschiebung der Konzentration gegenüber der Einwaage beim Schmelzen solcher Legierungen so gering, daß sich eine jedesmalige Kontrolle der Zusammensetzung durch chemische Analyse erübrigt. Für die höher schmelzenden Ni-In-Legierungen überzeugten wir uns durch die analytische Kontrolle der Proben davon, daß auch in diesem Falle die Abweichung von der berechneten Zusammensetzung kleiner ist als die Fehlergrenze der chemischen Analyse. Als bestes Verfahren⁴⁾ erwies sich die Fällung des Nickels mit Dicyandiamidsulfat⁵⁾ mit anschließender Abscheidung des Indiums als Oxychinolat⁶⁾.

¹⁾ Volumen des Cu 7,05, des In in Cu-Mischkristallen 12,70; vgl. W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 331.

²⁾ Vgl. FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 274; FR. WEIBKE, Chem. Fabrik **8** (1935), 124.

³⁾ FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 274.

⁴⁾ Herrn Professor Dr. W. GEILMANN, der uns bei der Suche nach einer geeigneten Analysenmethode freundlichst beriet, danken wir auch an dieser Stelle herzlich.

⁵⁾ H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK, Chem.-Ztg. **1907**, 991.

⁶⁾ W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 129.

Ausführung der Analysen: Die Ni-In-Legierungen wurden in Königswasser gelöst und mit HCl abgeraucht. Nahm man sodann den salzsäurefeuchten Rückstand mit wenig Wasser auf, so enthielt die Lösung geringe Mengen an Indium neben sehr viel Nickel. Vorversuche hatten indessen ergeben, daß diese Bedingungen für die Trennung des Nickels und Indiums ungünstig waren. Deshalb versetzten wir die Lösung zunächst mit einem geringen Überschuß an Ammoniak; dadurch geht ein Teil des Nickels in Lösung und der verbleibende Niederschlag reichert sich an Indium an. Das gelöste Nickel wurde in üblicher Weise elektrolytisch bestimmt und der Niederschlag nach dem Lösen in wenig verdünnter Salzsäure mit den zur Fällung des Nickels benötigten Mengen an Seignettesalz, Ammoniak, Dicyandiamidsulfat und 10%iger Kalilauge versetzt¹⁾. Wesentlich für den Erfolg dieses Analysenverfahrens ist es, daß man die Ausfällung des Nickels in kalten Lösungen vornimmt und den Niederschlag über Nacht unter Eiskühlung stehen läßt, da sonst die Fällung durch hydrolytisch abgeschiedenes Indium verunreinigt wird. Eine Beeinflussung der Indiumabscheidung als Oxychinolat tritt durch die zur Nickelbestimmung zugefügten Reagentien nicht ein.

Die für die Härtemessungen benötigten Plättchen von etwa 15×15 mm wurden durch Vergießen der Schmelzen in vorgewärmte zweiteilige Graphitformen (innere Abmessungen $15 \times 4 \times 80$ mm) unter einer Schutzdecke von Holzkohle und nachträgliches Zerschneiden hergestellt²⁾. In einigen Fällen wurden auch aus den von der thermischen Untersuchung her vorliegenden Schmelzreguli geeignete Plättchen herausgeschnitten. Da die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung beim Tempern in verformtem Material wesentlich größer ist als in unverformtem, wurden die Plättchen vor dem Homogenisieren kalt gewalzt und zwar betrug die Querschnittsverminderung 25% (4 mm auf 3 mm). Um ein Reißen der Proben zu verhindern, geschah das Walzen in kleinen Anteilen von jeweils etwa 0,05 mm, nach Erreichung einer Querschnittsabnahme von 0,5 mm wurde eine Zwischenglühung bei 650—700° eingelegt. Vor der Messung der Härte wurden die Plättchen zwecks Reinigung der Oberfläche abgeschmirgelt.

Die Bestimmung der Härte der untersuchten Legierungen wurden nach dem Verfahren von BRINELL durch Ausmessung der Größe eines unter einem bestimmten Druck erzeugten Kugeleindruckes vorgenommen³⁾. Da wir für die ternären Legierungen des Teilsystems Cu-Ni-In zunächst mehr Gewicht auf die Festlegung der

¹⁾ H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK, l. c.

²⁾ Als Gießofen verwendeten wir den handlichen Universal-Tiegelschmelzofen der Firma Janke & Kunkel, Köln.

³⁾ Die Messungen wurden im Bauingenieurlaboratorium und im Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule, Hannover ausgeführt. Den Vorständen dieser beiden Institute, Herrn Prof. Dr. R. GAEDE und Herrn Prof. Dr. H. CRANZ sind wir für die Überlassung der Apparaturen, den Herren Dozent Dr. O. BIELIGK und Dipl.-Ing. W. FUNKE für Beratung bei der Ausführung der Messungen zu Dank verpflichtet.

Größe des α -Phasenraumes als auf die exakte Bestimmung der Härte legten, wurden in diesem System zunächst nur einige orientierende Messungen ausgeführt, die noch der Ergänzung bedürfen; im System Cu-In-Cd stehen Härtemessungen noch aus, da wir diese Untersuchung aus äußeren Gründen vorzeitig abbrechen mußten. Kugeldurchmesser, Belastung und Zeitdauer des konstanten Meßdruckes sind bei der Beschreibung der Ergebnisse jeweils vermerkt; wegen der Verschiedenheiten bei den einzelnen Meßreihen sind die Ergebnisse exakt jeweils nur innerhalb der gleichen Serie, nicht aber insgesamt untereinander vergleichbar.

Zur Bestimmung des Verlaufes der Entmischung und zur Festlegung der Phasengrenzen der Teilsysteme Ni-In, Cu-Ni-In und Cu-In-Cd wurde das röntgenographische Verfahren benutzt. Vorversuche¹⁾ hatten ergeben, daß die von hohen Temperaturen abgeschreckten homogenen Legierungen zum überwiegenden Teil aus großen Kristalliten bestanden. Die Ausbildung der Interferenzringe bei Aufnahmen nach dem Rückstrahlverfahren an den kompakten Metallstücken, wie sie z. B. von den Härtemessungen vorlagen, war demgemäß nicht völlig gleichmäßig; aus diesem Grunde wurden auch für die angelassenen Proben DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen an Feilspänen bevorzugt. Die Feilspäne wurden von den homogenisierten Proben hergestellt und jeweils der gleichen thermischen Behandlung unterworfen wie die zur Ermittlung der Härte verwendeten Plättchen. Die vielleicht durch den nicht ganz übereinstimmenden Verformungsgrad der Röntgen- und der Härteproben bedingte geringe Verschiedenheit haben wir zugunsten der besseren Auswertbarkeit der Debyeaufnahmen einstweilen in Kauf genommen. Als Kamera diente die Hochtemperaturkamera von Siemens (ohne Benutzung der Heizung), bei der es durch Verschiebung des Filmes möglich ist, eine größere Zahl²⁾ von Aufnahmen nacheinander ohne jedesmalige neue Eichung herzustellen. Zur Eichung wurde jeweils zu Beginn und am Ende einer Serie reines Kupfer oder Nickel aufgenommen; die vermessenen Linienabstände³⁾ wurden unter Zugrundelegung der Werte für die Gitterkonstanten des Ni ($a = 3,514 \text{ \AA}$) und des Cu ($a = 3,608 \text{ \AA}$) korrigiert. Durch Häufung der Röntgenmessungen konnte man so etwa die gleiche Genauigkeit ($0,001 \text{ \AA}$) wie bei Rückstrahlaufnahmen erzielen.

¹⁾ Gemeinsam mit Herrn Dr. K. MEISEL, der uns auch bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen freundlichst beriet.

²⁾ Wir brachten bis zu 7 Aufnahmen auf einen Film.

³⁾ Zur Auswertung gelangten die Linien $\Sigma h^2 = 8$ bzw. 11; $\text{Co}_K = \text{Strahlung}$.

II. Der Verlauf der Ausscheidungshärtung am System Kupfer-Indium

Zur Untersuchung des Verlaufes der Aushärtung der Indiumbronzen wurden zwei Legierungen mit 12,8 bzw. 15,2% In verwendet. Die gegossenen und kalt verformten Plättchen wurden zur Homogenisierung zunächst 85 Stunden bei 650 bzw. 690° in evakuierten Röhren aus Supremaxglas getempert und dann in Eiswasser abgeschreckt. Da die Glasrohre beim Einbringen in das Eiswasser zersprangen, war die Abschreckwirkung eine außerordentlich gute. Zur Feststellung des Einflusses von Anlaßtemperatur und -dauer wurden die Plättchen dann wiederum in Supremaxglasrohren verschieden lange Zeiten auf Temperaturen von 200, 300 und 400° angelassen und abgeschreckt. Die Ergebnisse der Härtemessungen sind in Tabelle 1 und in Fig. 2 wiedergegeben.

Tabelle 1
Brinellhärten von Cu-In-Legierungen

Legierung mit 12,8% In (ϕ der Kugel 10 mm, Belastung 1000 kg, Meßdauer 30 Sekunden)		Legierung mit 15,2% In (ϕ der Kugel 5 mm, Belastung 250 kg, Meßdauer 30 Sekunden)	
Vorbehandlung der Probe	Härte	Vorbehandlung der Probe	Härte
Von 650° abgeschreckt	77	Von 690° abgeschreckt	70
2 Stdn. auf 400° angelassen	80	26 Stdn. auf 300° angelassen	93
9 „ „ 400° „	96	50 „ „ 300° „	181
24 „ „ 400° „	103	74 „ „ 300° „	254
52 „ „ 400° „	212	100 „ „ 300° „	(257)
75 „ „ 400° „	159	150 „ „ 300° „	243
100 „ „ 400° „	148	164 „ „ 300° „	198
148 „ „ 400° „	140	198 „ „ 300° „	79
192 „ „ 400° „	145		
404 „ „ 400° „	138		
56 „ „ 300° „	80		
101 „ „ 300° „	285		
149 „ „ 300° „	210		
193 „ „ 300° „	172		
246 „ „ 300° „	172		
6 „ „ 200° „	75		
96 „ „ 200° „	76		
480 „ „ 200° „	77		

Aus dem Verlauf der Härtekurven und aus den Daten der Tabelle 1 ist ohne weiteres klar ersichtlich, daß die Indiumbronzen in ausgesprochenem Maße die Erscheinung der Ausscheidungshärtung zeigen. Die Härtesteigerung beim Anlassen abgeschreckter Proben kann bei 300° nach 100 Stunden etwa den vierfachen Wert der Härte des homogenen Mischkristalles erreichen. Die Aushärtung verläuft selbst bei Temperaturen von 300—400° noch außerordent-

lich langsam, bei 200° war nach mehr als 400-stündigem Tempern keine Veränderung der Härte zu beobachten. Im einzelnen ist zu den Ergebnissen folgendes zu bemerken:

Das Maximum der Härte verschiebt sich bei der Legierung mit 12,8% In mit steigender Temperatur in Richtung kürzerer Anlaßzeiten, bei 300° wird nach 100 Stunden Anlaßzeit, bei 400° bereits

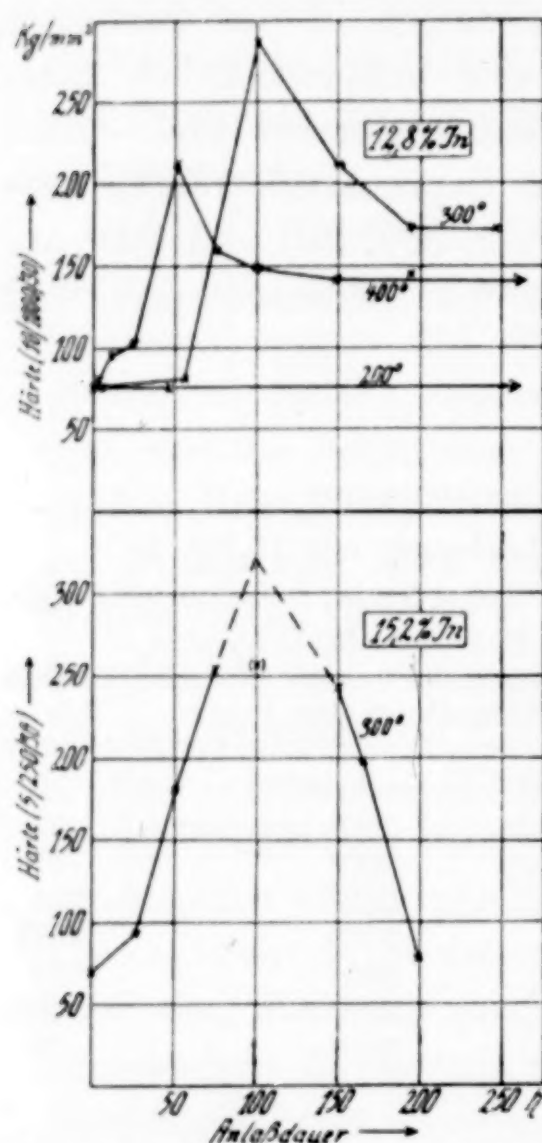


Fig. 2. Brinellhärten einiger Cu-In-Legierungen bei steigender Anlaßdauer

nach 50 Stunden der Höchstwert erreicht. Bei 200° erfolgt auch nach 480 Stunden noch keine Aushärtung. Das Maximum bei einer Anlaßtemperatur von 300° liegt um etwa 25% höher als das bei 400° ; dieses Verhalten hat offenbar seinen Grund darin, daß bei höherer Temperatur die Legierung rascher dem Gleichgewichtszustand zustrebt als bei tieferer, und daß der Konzentrationsausgleich infolgedessen wesentlich schneller erfolgt. Damit dürfte auch der tiefere Verlauf der 400° -Kurve nach 200-stündigem Anlassen seine Erklärung finden.

Aus dem Vergleich der Kurven bei 300° für die Legierungen mit 12,8 bzw. 15,2% In ergibt sich, daß der Aushärtungseffekt mit steigendem Gehalt der Proben an Indium zunimmt. Infolge der größeren Menge der ausgeschiedenen Kristallart in der Legierung mit 15,2% In sinkt die Härte indessen bereits nach 200 Stunden fast

auf den Wert für den Ausgangszustand dieser Probe ab; diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Erfahrung über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei der Entmischung übersättigter Mischkristalle, die um so schneller erfolgt, je stärker die ursprüngliche Übersättigung war.

Die Legierung mit 15,2% In war nach 100-stündigem Anlassen so spröde, daß sie während der Härtemessung in mehrere Stücke zersprang. Wir möchten dementsprechend den Meßwert von 257 kg/mm^2 als untere Grenze ansehen und geben ihn in Fig. 2 und Tabelle 1 geklammert wieder. Die wahre Härte nach dieser An-

laßdauer dürfte oberhalb 300 kg/mm² liegen, wie es der gestrichelte Kurvenverlauf in Fig. 2 (unterer Teil) andeuten soll.

Während der Ausscheidung der neuen Kristallart beim Anlassen tritt, entsprechend der Abnahme der Löslichkeit des Indiums im Kupfer, eine Verkleinerung der Gitterkonstante des α -Mischkristalles ein. In Fig. 3 ist diese Veränderung von a mit zunehmender Anlaßdauer für die Legierung mit 15,2% In während des Temperns bei 300° dargestellt. Der Kurvenverlauf weist große Ähnlichkeit mit

den entsprechenden Bildern für andere aushärtbare Legierungen auf¹⁾. 50-stündiges Anlassen bei 300° bewirkt keine nennenswerten Änderungen der Größe der Elementarzelle²⁾, obgleich der Härteanstieg (vgl. Fig. 2) bereits eingesetzt hat. Bei längerem Anlassen sinkt die Gitterkonstante rasch ab und scheint nach etwa 150–200 Stunden einem konstanten Wert zuzu-

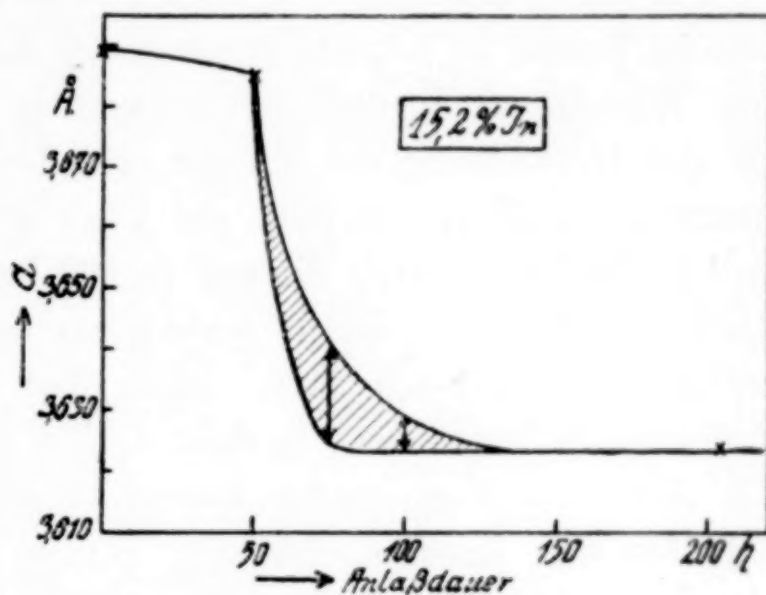


Fig. 3. Änderung der Gitterkonstanten einer Cu-In-Legierung mit 15,2 % In während des Anlassen auf 300°

streben. Im Gebiete der Anlaßdauer von 50–150 Stunden sind die Interferenzen unscharf und man erhält für a Werte, die um 0,015–0,010 Å bei der gleichen Aufnahme variieren. Das steht im Einklang mit dem Befund der Härtemessungen, denn offenbar beginnt in der Nähe des Höchstwertes für die Brinellhärte die eigentliche Ausscheidung, und die Gitterstörung ist demgemäß in diesem Bereiche groß. Mit weiter zunehmender Anlaßdauer wird der Spannungszustand innerhalb der Proben beseitigt, die Härte fällt rasch ab, und die Zusammensetzung des α -Mischkristalles nähert sich dem Gleichgewichtszustand.

Nach der Untersuchung von FR. WEIBKE und H. EGGERS³⁾ war die Löslichkeit von Indium in Kupfer bei Zimmertemperatur zu 6,8% angenommen worden. Dieser Wert dürfte jedoch nach den Ergebnissen dieser Arbeit als zu hoch anzusehen sein. Die nach

¹⁾ Vgl. u. a. Cu/Ag und Al/Cu, P. WIEST, Z. Metallkunde 25 (1933), 238.

²⁾ $a = 3,685$ Å gegen 3,689 Å im abgeschreckten Zustande.

³⁾ FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 273.

204-stündigem Anlassen aus den Debyeaufnahmen berechnete Gitterkonstante von 3,624 Å entspricht einer Löslichkeit von etwa 3%, indessen erscheint es nach den jetzigen Erfahrungen fraglich, ob dieser Wert bereits dem Gleichgewichtszustande zukommt. Aus diesem Grunde haben wir den Verlauf der Löslichkeitskurve unterhalb 400° in Fig. 1 gestrichelt angegeben. Es mag zunächst merkwürdig erscheinen, daß eine erneute Prüfung des Lösevermögens von Kupfer für Indium bei tieferen Temperaturen Unterschiede von mehr als 50% des ursprünglichen Wertes aufzeigt (6,8% gegen ~ 3%). Nun ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Bestimmungen von WEIBKE und EGGERS an Proben vorgenommen wurden, die lediglich durch die zur Herstellung der Pulver erforderliche Feilung ungleichmäßig verformt wurden, während die jetzt untersuchten Legierungen vor dem Zerkleinern durch die auf S. 199 beschriebene gleichmäßige und starke Verformung durch Auswalzen und nachfolgendes Ausglühen vorbehandelt worden sind. Nach den Ergebnissen neuerer Untersuchungen¹⁾ ist in dem System Cu/Sn die Löslichkeitsverminderung mit sinkender Temperatur wesentlich stärker²⁾ als es nach früheren Arbeiten den Anschein hatte³⁾. HAASE und PAWLEK⁴⁾ verwendeten als Versuchsmaterial für die Röntgenaufnahmen kalt gezogene Drähte (Reckgrad 90%) und sie betonen: „Es scheint danach so, als ob in den Bronzen die Gleichgewichtseinstellung bei Temperaturen unter 400°C so träge verläuft, daß die starke Löslichkeitsabnahme den meisten Beobachtern bisher entgangen ist, daß sie aber durch Kaltreckung sehr beschleunigt wird.“ Bei der großen Ähnlichkeit der Sn- und der In-Bronzen dürfte die Feststellung, daß in den stark kaltverformten Proben eine stärkere Löslichkeitsabnahme eintritt als in wenig verformtem Material, nicht mehr überraschen.

Die mikroskopische Betrachtung von Schliffproben nach verschiedener Anlaßdauer ergab in Übereinstimmung mit dem Röntgenbefunde folgendes: Nach 50-stündigem Anlassen bei 300° macht das ursprünglich grobe Gefüge der abgeschreckten Legierung einem feineren, aber immer noch einheitlichen Korn Platz. Diese Kornverfeinerung ist als das erste Anzeichen für den Beginn des Aus-

¹⁾ Vgl. u. a. C. HAASE u. F. PAWLEK, Z. Metallkunde 28 (1936), 73.

²⁾ 11% Sn bei 350°, 5% bei 300°, 3% bei 250°, weiterer Rückgang bis Zimmertemperatur.

³⁾ 14% ohne wesentliche Temperaturabhängigkeit unterhalb 400°.

⁴⁾ C. HAASE u. F. PAWLEK, Z. Metallkunde 28 (1936), 73.

scheidungsprozesses zu betrachten; es liegt nahe, anzunehmen, daß es sich dabei um die in ihren Einzelheiten noch nicht näher erkundeten, die eigentliche Ausscheidung vorbereitenden Vorgänge innerhalb des Gitters¹⁾ handelt. Erst nach dem Überschreiten des Härtehöchstwertes, d. h. nach mindestens 100-stündigem Anlassen auf 300° wird die ausgeschiedene Kristallart mikroskopisch sichtbar.

III. Die Beeinflussung des Lösevermögens von Kupfer für Indium durch Zusätze anderer Metalle

Wie bereits einleitend aufgeführt wurde, entspricht die stark ausgeprägte Ausscheidungshärtung bei den In-Bronzen durchaus der Erwartung, da im System Cu-In beide Bedingungen für das Zustandekommen der Aushärtung²⁾ erfüllt sind. Um festzustellen, in welcher Weise das Lösungsvermögen des Kupfers für Indium durch dritte Metalle beeinflusst wird, verfahren wir in folgender Weise: Einmal wurde das Lösungsmittel dadurch geändert, daß man statt des reinen Kupfers Legierungen wählte, deren binäres Zustandsdiagramm durch eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ausgezeichnet ist. Wir verwendeten als „Wirtmetall“ Kupfer-Nickel-Legierungen verschiedener Zusammensetzungen. Zum anderen wurde die Zusammensetzung des Gelösten dadurch variiert, daß ein Teil des Indiums durch ein in Kupfer ebenfalls in begrenztem Umfange lösliches Metall ersetzt wurde. Wir wählten als Zusatzmetall für diesen Zweck Cadmium, das in Kupfer nach den Untersuchungen von E. A. OWEN und L. PICKUP³⁾ bei 549° bis zu 3% löslich ist, und dessen Löslichkeit sich mit sinkender Temperatur stark verringert. Wir berichten nachfolgend über das Ergebnis der Aufstellung der Teilsysteme Ni-In (bis 20% In), Cu-Ni-In (bis 20% In), einige Aushärtungsversuche an diesen Legierungen und über orientierende Versuche am Teilsystem Cu-In-Cd (α -Phase).

a) Die nickelreichen Legierungen des Systems Ni-In (bis 20% In)

In der Tabelle 2 sind die bei der thermischen Analyse auf den Abkühlungs- und Erhitzungskurven beobachteten Unstetigkeiten für die Ni-In-Legierungen mit In-Gehalten bis zu 20,3% zusammengestellt.

¹⁾ Bereitstellung der Atome auf bestimmten Gitterebenen. Vgl. u. a. G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallkunde, IV. Aufl. (1932), L. Voß, Leipzig, S. 375—386; Z. Metallkunde **22** (1930), 141—146.

²⁾ Abnahme der Löslichkeit des Indiums im Kupfer mit sinkender Temperatur, starker Volumenunterschied der miteinander legierten Metalle.

³⁾ E. A. OWEN u. L. PICKUP, Proc. Roy. Soc. (London) **139** (1933), 526.

Tabelle 2
Erstarrungstemperaturen im System Ni-In (bis 20% In)

In-Gehalt der Legierungen in %	Erstarrungstemperatur	
	Beginn	Ende
	in ° C	
0	1452	
2,4	1436	1428
5,0	1417	1380
9,2	1375	1270
12,5	1350	1120
14,7	1310	882
17,7	1274	883
20,3	1238	884

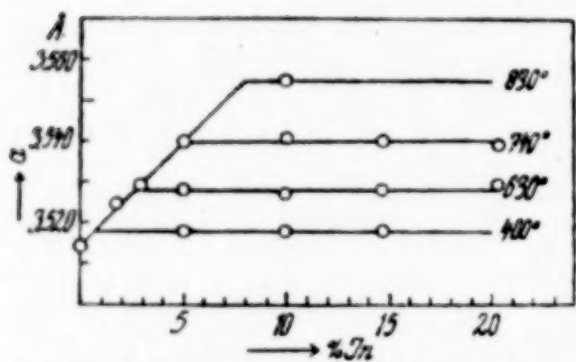


Fig. 4. Gitterkonstanten der α -Phase im System Ni-In

Tabelle 3 und Fig. 4 enthalten die Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmungen einer Reihe von Legierungen, wie sie zur Festlegung der Löslichkeitskurve von In in Ni in festem Zustande ausgeführt wurden¹⁾.

Tabelle 3
Gitterkonstanten (a) der α -Phase im System Ni-In

In-Geh. d. Legier. in %	Abschreck- Temperatur in ° C	a in Å	In-Geh. d. Legier. in %	Abschreck- Temperatur in ° C	a in Å
0	20	3,514 ± 0,001	10,0	400	3,518 ± 0,001
1,8	750	3,525 ± 0,002		630	3,527 ± 0,001
2,9	750	3,529 ± 0,002		740	3,541 ± 0,002
5,0	400	3,518 ± 0,001	14,7	400	3,518 ± 0,001
	630	3,528 ± 0,001		630	3,528 ± 0,001
	740	3,540 ± 0,001		740	3,540 ± 0,002
	830	3,542 ± 0,002	20,3	630	3,529 ± 0,002
				740	3,539 ± 0,002

Nach dem Befund der Röntgenmessungen beträgt die Löslichkeit von In in Ni bei 830° 8,0%, bei 740° 5,0%, bei 630° 2,6% und bei 400° 0,7%. Langsam auf Zimmertemperatur abgekühlte Legierungen ergaben bei der Röntgenuntersuchung (in Fig. 4 und Tabelle 3 nicht aufgenommene) Werte für die Kantenlänge des

¹⁾ Die Auftragung der Gitterkonstanten gegen die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten wurde einheitlich gewählt, um die Übersicht bei den ternären Legierungen zu erleichtern. Korrekter wäre die Auftragung von a in Abhängigkeit von dem In-Gehalt in Atomprozenten.

Elementarkubus, die einer Löslichkeit von etwa 1,5% entsprechen würden. Wegen der bei den Cu-In-Legierungen geschilderten Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung ist indessen kaum anzunehmen, daß diese Werte, deren Schwankungen auch wesentlich größer ($\pm 0,005 \text{ \AA}$) waren als die der von höheren Temperaturen abgeschreckten Proben, dem Endzustande zukommen. Aus den Daten der thermischen und röntgenographischen Untersuchung ergibt sich das in Fig. 5 dargestellte Zustandsdiagramm für das Teilsystem Ni-In¹⁾. Legierungen mit In-Gehalten bis zu 14,5% erstarren unter Bildung von α -Mischkristallen, die bei langsamer Abkühlung unter Ausscheidung einer neuen (bisher nicht näher untersuchten) Legierungsphase zerfallen. Proben mit mehr als 14,5% In erstarren peritektisch, die Temperatur der peritektischen Umsetzung wurde zu 883° ermittelt.

Vorläufige Messungen der Brinellhärte an einer Ni-In-Legierung mit 7,4% In nach dem Abschrecken von 900° und nach 48- bzw. 96-stündigem Anlassen auf 350° zeigten, daß die Aushärtung im System Ni-In wesentlich rascher erfolgt als im System Cu-In. Die Härte (5/250/30) der abgeschreckten Probe betrug 55 kg/mm²; bereits nach 48 Stunden Anlaßdauer wird ein Wert erreicht (58 kg/mm²), der, wie die mikroskopische Kontrolle des Anschliffes erwies, dem Zustand des praktisch beendigten Zerfalles entspricht. Demgemäß nimmt die Härte bei längerem Anlassen nur noch unwesentlich ab (57 kg/mm²) nach 96 Stunden.

b) Das ternäre Teilsystem Cu-Ni-In (bis 20% In)

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der thermischen Untersuchung für einige Legierungen des Dreistoffsystems Cu-Ni-In an der Cu- bzw. Ni-reichen Seite.

In Fig. 6a und 6b sind unter Zuhilfenahme der Daten der Tabelle 4 und derjenigen der bekannten Randsysteme Cu-Ni²⁾,

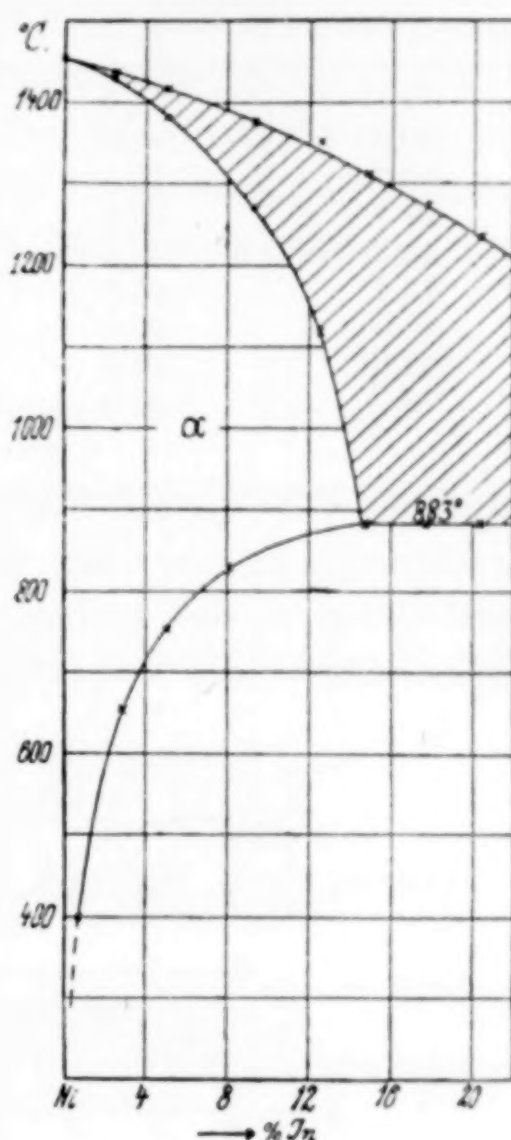


Fig. 5. Teildiagramm des Systems Ni-In

¹⁾ Die mikroskopische Prüfung einer Reihe von Anschliffen bestätigte das Ergebnis der thermischen und röntgenographischen Bestimmungen.

²⁾ Vgl. M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. J. Springer, 1936, S. 586.

Tabelle 4

Erstarrungstemperaturen im Teilsystem Cu-Ni-In

Zusammensetzung der Legierungen			Erstarrungstemperaturen in °C	
% Cu	% Ni	% In	Beginn	Ende
8,1	83,9	8,0	1390	1305
10,0	80,0	10,0	1365	1258
19,7	70,1	10,2	1335	1256
29,7	59,9	10,4	1300	1188
42,5	42,5	15,0	1180	1075
45,1	45,0	9,9	1215	1122
60,0	30,0	10,0	1145	1057
62,6	24,9	12,5	1115	1037
70,0	20,0	10,0	1125	1054

Cu-In und Ni-In die Flächen der beginnenden und der beendigten Erstarrung in der für ternäre Systeme üblichen Schichtliniendarstellung wiedergegeben. Beide Flächen sind entsprechend den Krümmungen der Liquidus- und Soliduskurven der Randsysteme

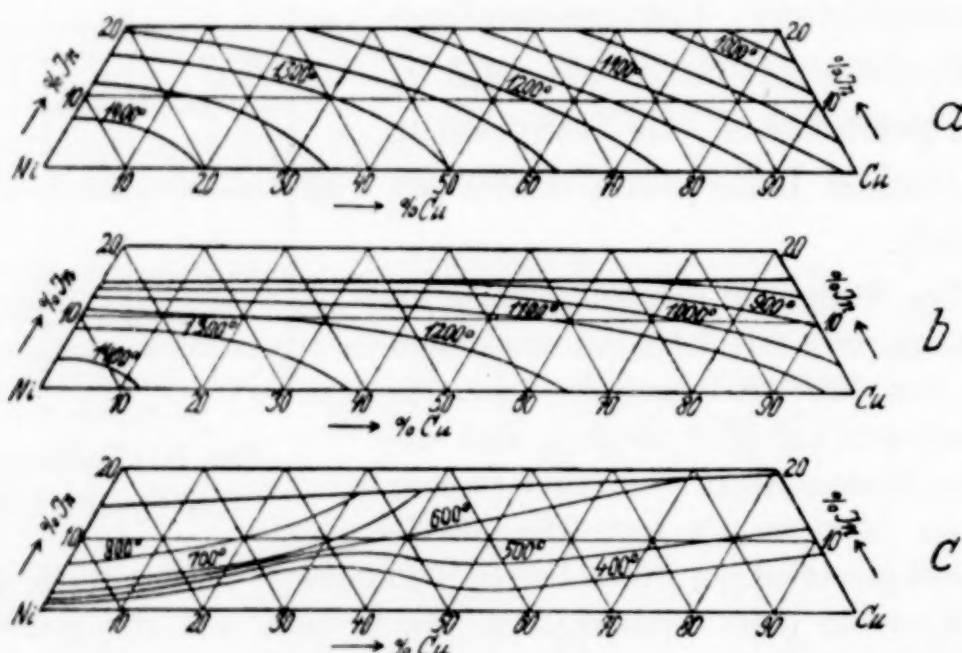


Fig. 6. Fläche der beginnenden (a) und der beendigten Erstarrung (b), sowie der Löslichkeit von In (c) im ternären Teilsystem Cu-Ni-In

konkav zur Konzentrationsbasis gewölbt. Von der Ni-Ecke aus gesehen ist der Abfall der Schmelzfläche des ternären Systems (Fig. 6a) im Vergleich zu dem Abfall der Liquiduskurven der Systeme Ni-Cu und Ni-In zunächst schwach, mit zunehmendem Gehalt an Cu und In wird er indessen bedeutend verstärkt. Man erkennt dies leicht an der abnehmenden Durchbiegung der Isothermen mit steigendem Gehalt der Legierungen an Cu und In, denn die Abweichung der Isothermen von der Geradlinigkeit ist ja ein Maß für den Unterschied der Wölbung der Schmelzfläche im ternären System gegen-

über den Krümmungen der Schmelzkurven in den Randsystemen. Die absolute Wölbung der Schmelzfläche ergibt sich aus dem Abstand der sich stets um gleiche Temperaturdifferenzen unterscheidenden Isothermen (50 bzw. 100° in Fig. 6a bzw. b). Für die Erstarrung sind die Unterschiede im Abfall der sie darstellenden Fläche (Fig. 6b) gegenüber dem Abfall der Soliduslinien der Randsysteme geringer.

Die Ergebnisse der zur Ermittlung der Löslichkeit von Indium in festen Cu-Ni-Legierungen angefertigten Röntgenaufnahmen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5
Gitterkonstanten (a) einiger Legierungen der α -Phase
des Systems Cu-Ni-In

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen			Abschreck- temperatur in °C	a in Å	Bemerkungen
	% Ni	% Cu	% In			
1	20,0	70,0	10,0	450	$3,604 \pm 0,001$	
				640	$3,631 \pm 0,001$	
2	24,9	62,6	12,5	640	$3,621 \pm 0,001$	Vgl. dazu im Text
3	30,0	60,0	10,0	450	$3,586 \pm 0,001$	
				640	$3,616 \pm 0,001$	Kontrolle nach erneutem Anlassen 3,569
4	45,0	45,1	9,9	450	$3,568 \pm 0,001$	
				640	$3,596 \pm 0,001$	Nicht völlig scharfe Inter- ferenzen
5	42,5	42,5	15,0	450	$3,572 \pm 0,001$	
				640	$3,600 \pm 0,005$	Nicht völlig scharfe Inter- ferenzen
6	59,9	29,7	10,4	450	$3,573 \pm 0,001$	
				640	$3,580 \pm 0,003$	Nicht völlig scharfe Inter- ferenzen
7	70,1	19,7	10,2	750	$3,595 \pm 0,001$	
				450	$3,554 \pm 0,001$	
8	80,0	10,0	10,0	640	$3,562 \pm 0,001$	
				450	$3,534 \pm 0,001$	
9	83,9	8,1	8,0	640	$3,545 \pm 0,001$	
				750	$3,564 \pm 0,001$	
				450	$3,531 \pm 0,002$	
				640	$3,546 \pm 0,001$	

In den Cu-reichen Proben (Nr. 1—3) verlief, wie Kontrollaufnahmen nach verschiedener Anlaßdauer ergaben, die Gleichgewichtseinstellung wesentlich langsamer als in den Ni-reichen Legierungen. So erhielten wir z. B. für die Legierung Nr. 2 nach 4-tägigem Anlassen auf 640° den Wert 3,638 Å für die Kantenlänge des Elementarkubus und erst nach starker Verformung und erneutem 4-tägigem Anlassen auf die gleiche Temperatur den oben angegebenen Wert 3,621 Å. Das steht durchaus in Übereinstimmung mit den Aushärtungsversuchen, die im Falle des Ni-In bedeutend kürzere Anlaßzeiten erfordern als im Falle des Cu-In.

Zur Bestimmung der Sättigungskonzentration der untersuchten Cu-Ni-Legierungen dienten die in Fig. 7 wiedergegebenen Hilfsfiguren. Bei ihrer Konstruktion verfuhr man in folgender Weise: Die Gitterkonstanten für die Cu-Ni-Legierungen ohne Zusatz an Indium wurden nach Umrechnung der in Tabelle 5 angegebenen

Konzentrationen an (Cu + Ni) auf 100% aus der von W. G. BURGERS und I. BASART¹⁾ ermittelten Kurve für die Abhängigkeit von a von der Zusammensetzung im System Cu-Ni interpoliert. Die Neigung der Gitterkonstantenkurve im Gebiet homogener Mischkristalle ist

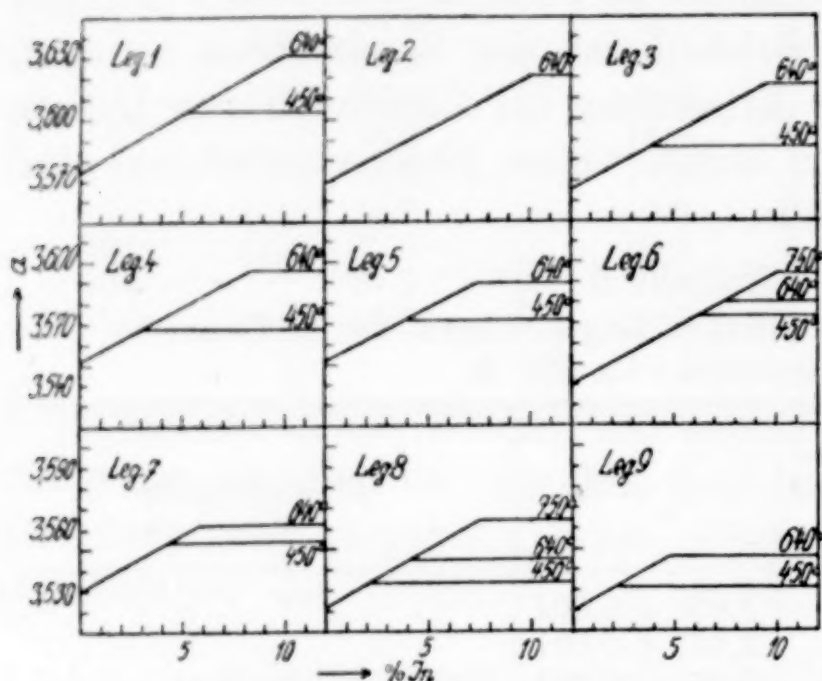


Fig. 7. Gitterkonstanten (a) im ternären Teilsystem Cu-Ni-In (α -Phase) (über die Zusammensetzungen der Legierungen vgl. Tab. 5)

für die Systeme Ni-In und Cu-In nur wenig verschieden, der Zuwachs für a beträgt bei 10% In für das System Ni-In $3,565 - 3,514 = 0,051 \text{ Å}$ und für das System Cu-In $3,661 - 3,608 = 0,053 \text{ Å}$. Die Gitterweite des Ni bzw. Cu bei Einbau von In ist demnach praktisch gleich. Damit erscheint es berechtigt, für die Cu-Ni-Legierungen die gleiche Aufweitung des Gitters beim Legieren

mit In innerhalb der ternären homogenen α -Phase anzunehmen wie für die Randsysteme ($0,052 \text{ Å}$ bei 10% In). Die unter diesen Bedingungen gezeichneten Verbindungsgeraden²⁾ der a -Werte für die Cu-Ni-In-Legierungen im homogenen α -Gebiet schneiden sich mit den für die angegebenen Temperaturen experimentell (Tabelle 5) bestimmten Horizontalen für die Sättigung an In bei der jeweiligen Sättigungskonzentration. Dies Verfahren erscheint für den vorliegenden Fall einfacher als die sonst erforderliche Untersuchung einer großen Zahl von Proben niederen In-Gehaltes.

Fig. 8 gibt eine perspektivische Darstellung der Gitterkonstanten der ternären α -Mischkristalle bis zu 20% In wieder. Für die heterogenen Legierungen, d. h. für die an In gesättigte α -Phase liegen die a -Werte auf den eingezeichneten drei Bändern (450, 640 und 750°), die Meßwerte sind als Querstriche auf den einzelnen Bändern markiert. Die Kantenlängen der Elementarkuben für die an In ungesättigten Legierungen sind demnach auf der Fläche

¹⁾ W. G. BURGERS u. I. BASART, Z. Kristallogr. **75** (1930), 155.

²⁾ Da die Geradlinigkeit für die Abhängigkeit von a vom In-Gehalt in den Systemen Ni-In und Cu-In innerhalb der Meßfehler erwiesen ist, hielten wir es für berechtigt, sie auch im ternären System anzunehmen.

$A B C D E F G H$, die sich an die Rückseite der drei Bänder anlehnt, gelegen.

Der Fig. 8 ist zu entnehmen, daß die Gitterkonstanten der ternären Legierungen sich nicht einfach additiv aus denen der binären Legierungen zusammensetzen. Vielmehr sind die Werte im Cu-reichen Gebiete beträchtlich kleiner als man bei Vorliegen einer solchen Additivität erwarten sollte, die Ni-reichen Mischkristalle weisen kleinere, aber immer noch über die Fehlergrenzen der Messungen hinausgehende Abweichungen auf. Wertet man die Ergebnisse der Fig. 7 und 8 für die Löslichkeit des Indiums in festen Cu-Ni-Legierungen, d. h. für die Größe des α -Phasenraumes des ternären Systems

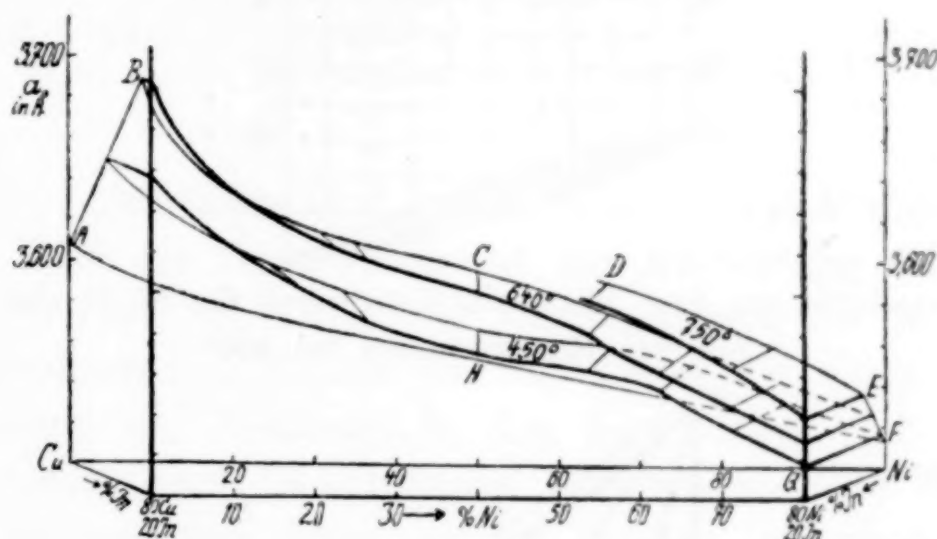


Fig. 8. Gitterkonstanten (a) im ternären Teilsystem Cu-Ni-In in perspektivischer Darstellung

Cu-Ni-In aus, so erhält man für die Löslichkeitsfläche in der Schichtliniendarstellung die Fig. 6c (vgl. S. 208). Der Abfall der Löslichkeitsfläche mit abnehmendem Gehalt an Indium ist im Gebiete bis zu etwa 10% In mäßig stark, bei weiterer Verringerung der In-Konzentration fällt die Löslichkeitsfläche indessen, wie nach dem Verlauf der Löslichkeit in den Randsystemen zu erwarten, steiler ab.

In Fig. 9 wird der Vollständigkeit halber noch der untersuchte Teil des Konzentrationsdreiecks Cu-Ni-In mit den Randsystemen Cu-In, Ni-In und Cu-Ni in üblicher Darstellung wiedergegeben. Als Abschluß dieses Teiles der Untersuchung zeigt endlich Fig. 10 eine Skizze des Raummodells für das Teilsystem Cu-Ni-In, wie es sich nach den vorstehend mitgeteilten Beobachtungen ergibt, in perspektivischer Darstellung¹⁾. Die Ausdehnung des ternären α -Phasenraumes ist durch die stärkere Umrandung besonders

¹⁾ Über die Vorteile dieser perspektivischen Darstellung gegenüber der photographischen Wiedergabe eines Modelles aus Draht bzw. Gips vgl. bei H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem., Festheft zum 60. Geburtstage von W. BILTZ.

hervorgehoben. Das Modell verdeutlicht nochmals in anschaulicher Weise die im einzelnen bereits geschilderten Vorgänge bei der Erstarrung Cu- und Ni-reicher Schmelzen des Systems Cu-Ni-In zu homogenen α -Mischkristallen und weiterhin bei deren Entmischung mit sinkender Temperatur.

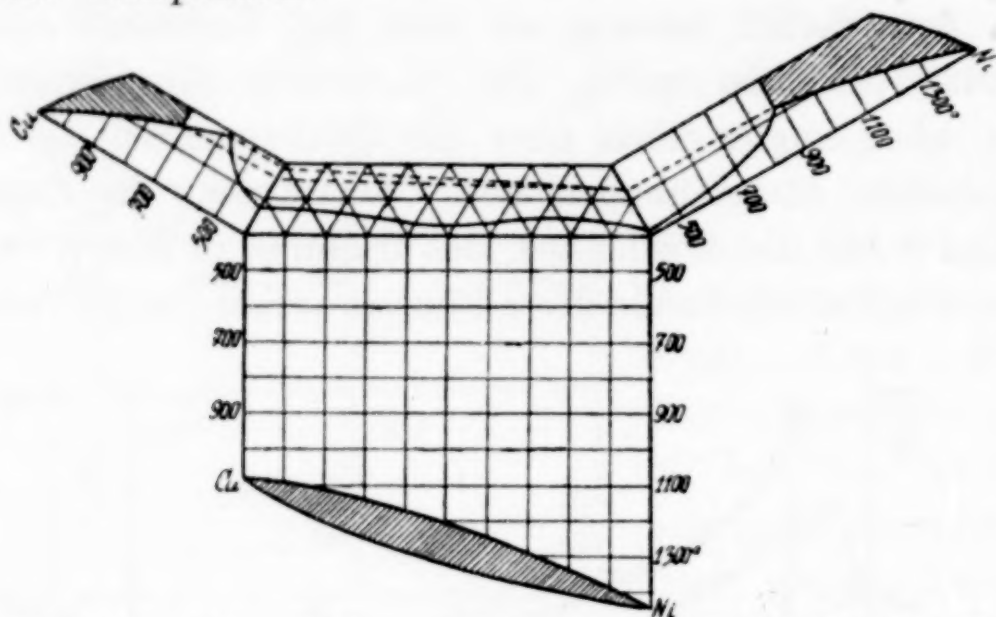


Fig. 9. Ausschnitt aus dem Konzentrationsdreieck Cu-Ni-In (bis 20% In) mit den Randsystemen bei 400°

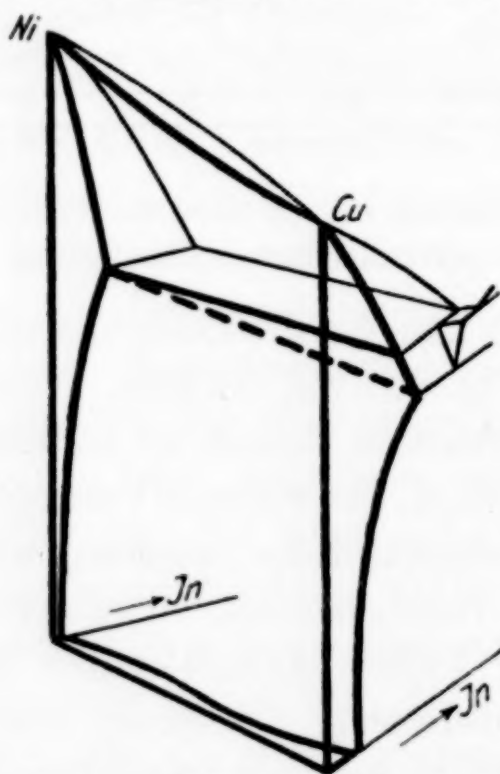


Fig. 10. Raummodell des Teilsystems Ni-Cu-In

c) Einige Aushärtversuche im System Cu-Ni-In

Die Ergebnisse einiger Aushärtversuche im ternären System sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Die Versuche haben zunächst mehr orientierenden Charakter, da bei den angegebenen Anlaßzeiten die Härtehöchstwerte stets schon überschritten sein dürften. Zur näheren Aufklärung des Verlaufes der Aushärtung sind demnach weitere Messungen unter Ver-

Tabelle 6
Aushärtversuche an Cu-Ni-In-Legierungen

Zusammensetzung der Legierungen			Vorbehandlung der Proben	Brinellhärte (5/250/30) in kg/mm ²
% Cu	% Ni	% In		
19,7	70,1	10,2	Von 800° abgeschreckt	130
			24 Stunden auf 350° angelassen	124
			48 „ „ 350° „	122
45,1	45,0	9,9	Von 800° abgeschreckt	95
			24 Stunden auf 350° angelassen	90
			48 „ „ 350° „	84
62,6	24,9	12,5	Von 800° abgeschreckt	106
			24 Stunden auf 350° angelassen	125
			48 „ „ 350° „	94
70,0	20,0	10,0	Von 800° abgeschreckt	69
			24 Stunden auf 350° angelassen	95
			48 „ „ 350° „	80

kürzung der Anlaßdauer bzw. bei niedrigerer Anlaßtemperatur erforderlich. Über die Geschwindigkeit der Aushärtung läßt sich indessen bereits nach den Daten der Tabelle 6 folgendes feststellen:

Mit zunehmendem Gehalt an Cu nimmt die Geschwindigkeit der Aushärtung ab. Während in den Legierungen mit 19,7 bzw. 45,1% Cu bereits nach 24-stündigem Anlassen bei 350° Härtewerte auftreten, die niedriger liegen als die Härten der abgeschreckten Proben, und diese Werte beim Verlängern der Anlaßzeit auf 48 Stunden nicht mehr wesentlich abnehmen, ist in den Legierungen mit 62,6 bzw. 70,0% Cu nach 24-stündigem Anlassen bei 350° ein Anstieg von 20 bzw. 25% zu verzeichnen. Anlaßdauern von 48 Stunden bewirken ein Absinken der Härte und eine Annäherung an die für die abgeschreckten Legierungen festgestellten Werte. Nach den Erfahrungen bei der Aushärtung der binären In-Legierungen¹⁾ deuten wir diesen Befund so, daß die Härtewerte der Cu-reichen Proben dem vom Härtemaximum abfallenden, die der Ni-reichen Legierungen dagegen bereits dem annähernd horizontal verlaufenden anschließenden Teil der Aushärtungskurven zuzuordnen sind.

Über die Größe des zum Zustandekommen der Ausscheidungshärtung (Vergütung) erforderlichen Indiumzusatzes zu Cu-Ni-Legierungen läßt sich auf Grund der Untersuchung des Teilsystems das Folgende aussagen: Zusatz von Ni zu binären Cu-In-Legierungen bewirkt eine Abnahme der Löslichkeit von In, dieser Löslichkeitsrückgang wirkt sich bereits bei mäßigen Ni-Gehalten aus²⁾. Nach

¹⁾ Cu-In vgl. Tabelle 1 und Fig. 2, Ni-In vgl. die Ausführungen auf S. 207.

²⁾ Vgl. die Fig. 6c, 7, 8, 9 und 10 und S. 211.

den Fig. 6c und 9 beträgt die Löslichkeit des Indiums in Legierungen mit etwa 40—50% Ni bei 400° 3—4%, während Indium in Kupfer bei dieser Temperatur nach Fig. 1 zu maximal 9,5% löslich ist. Eine Zugabe von Nickel zu Cu-In-Legierungen bewirkt demnach eine Erniedrigung der zum Auftreten der Vergütung notwendigen Indiummenge. Höhere Ni-Gehalte (etwa 65%) führen eine geringe Zunahme der Löslichkeit (6%), also eine Erhöhung der die Aushärtung bewirkenden Indiumkonzentration, herbei, während im Gebiet in der Nähe des reinen Nickels die auch bei den binären Ni-In-Legierungen beobachtete niedrige Löslichkeit auftritt. Da nach den Aushärtungsversuchen die Geschwindigkeit der Ausscheidung mit steigendem Ni-Gehalt zunimmt, hat man es in der Hand, durch geeignete Wahl der Grundlegierung (Cu-Ni) aushärtbare ternäre Legierungen mit mäßigen Indiumgehalten und innerhalb der Grenzen der Randsysteme veränderlicher Aushärtungsgeschwindigkeit herzustellen.

d) Versuche über die Festlegung der α -Phase im System Cu-In-Cd

Nach den Untersuchungen von OWEN und PICKUP¹⁾ beträgt die Löslichkeit von Cadmium in festem Cu bei der Temperatur der peritektischen Umsetzung (549°) 3%, mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab und erreicht bei den Temperaturen 500°, 400° und 300° Beträge von 2,2%, 1% und 0,5%. Für die α -Phase des ternären Systems Cu-In-Cd war nach dem geringen Lösevermögen des Kupfers für Cadmium eine Abnahme der Löslichkeit des Indiums in Kupfer bei Zusatz von Cadmium zu erwarten.

Einige orientierende Messungen nach dem Verfahren der thermischen Analyse zeigten, daß im kupferreichen Gebiete des ternären Systems die Schichtlinien für die Erstarrung solcher Legierungen keine nennenswerten Krümmungen aufweisen. Man erhält somit die Erstarrungs- und Schmelztemperaturen der Cu-In-Cd-Legierungen der α -Phase angenähert durch die Verbindungsgraden der Randsysteme für gleiche Temperatur²⁾.

Für die Proben, die zur Bestimmung der Löslichkeit von Indium + Cadmium in Kupfer dienen sollten, wählten wir zur Vermeidung einer Cadmiumverflüchtigung bei der Herstellung der

¹⁾ E. A. OWEN u. L. PICKUP, Proc. Roy. Soc. **139** (1933), 526.

²⁾ So ergaben beispielsweise zwei Legierungen mit 96,3% Cu, 3,2% In und 0,5% Cd bzw. 98,2% Cu, 1,1% In und 0,7% Cd Erstarrungsintervalle von 1061 bis 1042° bzw. 1080 bis 1073°. Den beim Einschmelzen entstandenen, aus der Gewichts-differenz der Proben vor und nach dem Schmelzen ermittelten, Cd-Verlust setzten wir in Rechnung.

Proben ein von dem üblichen Zusammenschmelzen der Metalle abweichendes Verfahren. 2—3 mm starke, durch Walzen verformte Plättchen binärer Kupfer-Indium-Legierungen wurden in evakuierten Supremaxglasrohren bei Temperaturen von 550—650° mit der zur Erreichung der verlangten Zusammensetzung benötigten Menge an Cadmium behandelt. Das verdampfende Cadmium diffundiert dann in die Cu-In-Plättchen hinein und man erhält bei genügend langem Erhitzen vollständig einheitliche Legierungen. Die erforderlichen Temperzeiten betrugen bis zu 4 Wochen, von dem Fortgang der Cd-Aufnahme und der endgültigen Homogenität überzeugten wir uns durch die mikroskopische Untersuchung von Anschliffen. Auch zeugte die Schärfe der Röntgeninterferenzen von der erfolgten Gleichgewichtseinstellung.

In Tabelle 7 sind die Gitterkonstanten für einige Legierungen des ternären Teilsystems Cu-In-Cd, wie sie sich nach unseren Auswertungen ergeben, zusammengestellt.

Tabelle 7
Gitterkonstanten (a) einiger Cu-reicher Legierungen
des Systems Cu-In-Cd

Nr.	Zusammensetzung der Legierungen			Abschrecktemperatur in °C	a in Å
	% Cu	% In	% Cd		
7	95,5	3,8	0,7	400	3,618 ± 0,001
				500	3,621 ± 0,001
1	95,8	3,2	1,0	400	3,616 ± 0,002
				500	3,623 ± 0,002
2	96,3	2,3	1,4	400	3,611 ± 0,001
				500	3,619 ± 0,001
3	96,8	2,4	0,8	400	3,613 ± 0,001
				500	3,614 ± 0,001
6	97,2	1,8	1,0	400	3,616 ± 0,001
				500	3,619 ± 0,001
9	97,5	1,0	1,5	400	3,614 ± 0,001
				500	3,618 ± 0,002
8	98,4	0,9	0,7	400	3,611 ± 0,001
				500	3,611 ± 0,001

In Fig. 11 sind die Konzentrationen der untersuchten Proben durch Punkte markiert und mit den Nummern der ersten Spalte der Tabelle 7 versehen. Wie man erkennt, sind die Abnahmen der Legierungen an In + Cd bei der Entmischung infolge der geringen Löslichkeit von Cadmium in Kupfer klein. Die Unterschiede in den Werten für die Gitterkonstanten sind dementsprechend ebenfalls klein und überschreiten häufig die Meßfehler nur wenig. Wir verzichten deshalb zunächst in diesem System auf eine quantitative

Auswertung der erhaltenen Gitterkonstantenwerte für die Löslichkeiten in festem Zustande, wie sie im System Cu-Ni-In vorgenommen wurde. Qualitativ läßt sich indessen das Folgende feststellen: Die Schichtlinien für die Löslichkeit von In + Cd in Kupfer verlaufen angenähert gradlinig, wie das für die Temperaturen 500°, 400° und 300° in Fig. 11 angenommen wurde. Das ergibt sich einmal aus der Tatsache, daß die Unterschiede in den Werten für a nach dem Abschrecken der Proben von 500 und 400° am größten sind in den

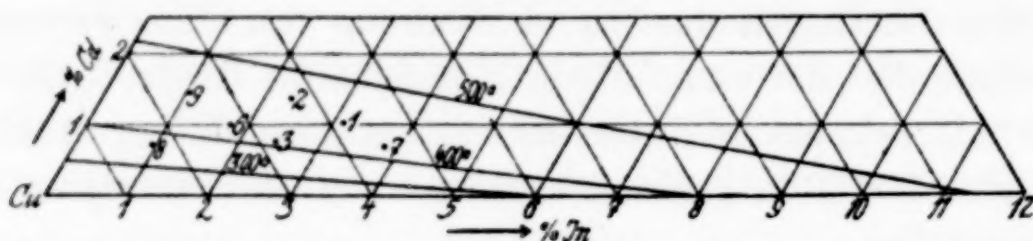


Fig. 11. Löslichkeitsfläche des α -Phasenraumes im System Cu-In-Cd

Legierungen 1, 2 und 9 (vgl. Tabelle 7), also in den Legierungen, in denen nach dem Verlauf der Schichtlinien bei diesen Temperaturen die Konzentrationsänderung infolge der Ausscheidung am stärksten ist (vgl. Fig. 11), während die Differenzen für die näher der 400°-Schichtlinie liegenden Zusammensetzungen 3, 6 und 7 geringer sind. Zum anderen spricht für die angegebene Gradlinigkeit der Schichtlinien, daß die Gitterkonstanten der Legierung 8, d. h. der Zusammensetzung, die wenig unterhalb der 400°-Isothermen liegt und die demgemäß bei 400° noch keine Entmischung erleiden sollte, sich bei 400 und 500° nicht unterscheiden.

Die Löslichkeit des Indiums in Kupfer wird also durch Zusatz von Cadmium kontinuierlich erniedrigt, die bei den Randsystemen vorhandene Abnahme der Löslichkeit mit sinkender Temperatur bleibt auch im ternären System bestehen. Damit ist also die Möglichkeit gegeben, einen nennenswerten Teil der verhältnismäßig großen Menge an Indium, wie sie zum Hervorrufen der Aushärtung notwendig ist (mindestens 10% In), durch Cadmium zu ersetzen. Es ist indessen zu beachten, daß bei einem solchen Ersatz des Indiums durch Cadmium das Konzentrationsintervall, in dem die Vergütung zu erwarten ist, wesentlich verkleinert wird.

Herr Professor Dr. W. BILTZ förderte diese Untersuchung durch die Überlassung der Institutsmittel.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1937.